JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

H. WIELAND

BAND 543

MIT 4 FIGUREN IM TEXT

1940
(Nachdruck 1960)

VERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

P. 105/40/I

P. 378/60

© Verlag Chemie, GmbH. 1940
Printed in Germany. Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.
Druck: Lessing Druckerei, Wiesbaden
Verlagsnummer 6012

Inhalt des 543. Bandes.

Seite

Kurt Alder und Hans Ferdinand Rickert, Zur Kenntnis der Dien-synthese. XI. Über die Dien-synthese mit Vinylestern und halogenierten Äthylenen. Einfache Wege in die Norcampher-reihe 1

Kurt Alder und Erwin Windemuth, Studien in der Cyclopentadien-Reihe. II. Zur Kenntnis der α- und β-Camphylsäuren und ihrer Decarboxylierungs-produkte. Über das 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 28

Kurt Alder und Erwin Windemuth, Zur Kenntnis der Diensynthese. XII. Aufbau der Campher- und Epi-campher-gruppe durch Dien-synthese. Dien-synthesen des 1,5,5-Trimetylcyclopentadiens-1,3 and der β-Camphylsäure mit Vinylacetat 41

Kurt Alder und Erwin Windemuth, Zur Kenntnis der Diensynthese. XIII. Über die Dien-synthesen von 1,5,5-Trimethylcyclopentadien-1,3, α- und β-Camphylsäure mit Maleinsäureanhydrid und Acetylen-dicarbonsäure 56

Otto Diels und Wolfgang Ernst Thiele, Acridin und Acetylendicarbonsäureester. XXXIII. Mitteilung über Dien-Synthesen 79

Otto Diels und Horst Preiß, Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge. III. Zwischenprodukte bei der Polymerisation des p-Chinons 94

A. Castille, Zur Kenntnis des fetten Öls der Samen von Ongokea Klaineana Pierre 104

Gust. Komppa und G. A. Nyman, Studien in der Fenchenreihe. X. Zur Kenntnis der Isomerisierung des α-Fenchens 111

Wilhelm Steinkopf und Hans-Jürgen v. Petersdorff, Studien in der Thiophenreihe. LI. Atophanartige Derivate des Dithienyls und Diphenyls 119

Wilhelm Steinkopf, Studien in der Thiophenreihe. LII. Abkömmlinge des 3-Brom- und 2,3-Dibrom-thiophens 128

Nils Andreas Sörensen, Jörgine Stene und Eirik Samuelsen, Über den sterischen Verlauf dimerisierender Reduktionen 132

Hans Fischer und Martin Strell, Teilsynthesen in der Chlorin- und Purpurin-Reihe 143

Karl Freudenberg, Herta Meisenheimer, John T. Lane und Erwin Plankenhorn, Die Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms. III 162

Heinrich Wieland und Bernhard Witkop, Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes. V. Zur Konstitution des Phalloidins 171

Friedrich Klages und Fritz Kircher, Zur Frage des Vorkommens einer Manno-biase im Gerstenmalz. 5. Mitteilung über Mannane. Mit 1 Figur im Text 183

Walter Hückel, Werner Tappe und Günter Legutke, Abspaltungsreaktionen und ihr sterischer Verlauf 191

Walter Hückel und Hubertus Pietrzok, Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V. Waldensche Umkehrung bei der Bildung von Äthern 230

A. Windaus, K. Dimroth und W. Breywisch, Über den photochemischen Vorgang bei der Bildung der Photo-pyrocalciferole. Mit 2 Figuren im Text 240

Seite

L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. XI. Isomerisierungs-Erscheinungen 248
Hans Fischer, Eberhard Stier und Walter Kanngiesser, Totalsynthese von Phäoporphyrin a_5 258
Hans Fischer und Walter Kanngiesser, Synthese von Desoxophyllerythrin-Derivaten, eines Iso-mesoporphyrins und eines Iso-rhodins. Mit 1 Figur im Text 271
Heinrich Wieland und Arnold Tartter, Über die Flügelpigmente der Schmetterlinge. V. Ein Abbau von Desiminoleukopterin 287
Berichtigungen 292

Alphabetisches Autorenregister.

Alder, Kurt, und Hans Ferdinand Rickert 1.
Alder, Kurt, u. Erwin Windemuth 28, 41, 56.
Breywisch, W., s. A. Windaus.
Castille, A. 104.
Cholnoky, L. v., siehe L. Zechmeister.
Diels, Otto, und Wolfgang Ernst Thiele 79.
Diels, Otto, u. Horst Preiß 94.
Dimroth, K., siehe A. Windaus.
Fischer, Hans, und Martin Strell 143.
Fischer, Hans, Eberhard Stier und Walter Kanngiesser 258.
Fischer, Hans, und Walter Kanngiesser 271.
Freudenberg, Karl, Herta Meisenheimer, John T. Lane und Erwin Plankenhorn 162.
Hückel, Walter, Werner Tappe und Günter Legutke 191.
Hückel, Walter, und Hubertus Pietrzok 230.
Kanngiesser, Walter, siehe Hans Fischer.
Kircher, Fritz, siehe Friedrich Klages.
Klages, Friedrich, und Fritz Kircher 183.
Komppa, Gust., und G. A. Nyman 111.
Lane, John T., siehe Karl Freudenberg.
Legutke, Günter, siehe Walter Hückel.
Meisenheimer, Herta, siehe Karl Freudenberg.
Nyman, G. A., s. G. Komppa.
Petersdorff, Hans-Jürgen v., siehe Wilhelm Steinkopf.
Pietrzok, Hub., s. W. Hückel.
Plankenhorn, Erwin, siehe Karl Freudenberg.
Preiß, Horst, siehe Otto Diels.
Rickert, Hans Ferdinand, siehe Kurt Alder.
Samuelsen, Eirik, siehe Nils Andreas Sörensen.
Sörensen, Nils Andreas, Jörgine Stene und Eirik Samuelsen 132.
Steinkopf, Wilhelm, u. Hans-Jürgen v. Petersdorff 119.
Steinkopf, Wilhelm 128.
Stene, Jörgine, siehe Nils Andreas Sörensen.
Stier, Eberhard, siehe Hans Fischer.
Strell, Martin, siehe Hans Fischer.
Tappe, Werner, siehe Walter Hückel.
Tartter, Arnold, siehe Heinrich Wieland.
Thiele, Wolfgang Ernst, siehe Otto Diels.
Wieland, Heinrich, u. Bernhard Witkop 171.
Wieland, Heinrich, u. Arnold Tartter 287.
Windaus, A., K. Dimroth und W. Breywisch 240.
Windemuth, Erwin, siehe Kurt Alder.
Witkop, Bernhard, s. Heinrich Wieland.
Zechmeister, L., und L. v. Cholnoky 248.

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

543. Band

Zur Kenntnis der Dien-synthese. XI[1].

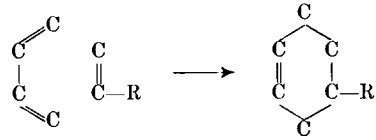
Über die Dien-synthese mit Vinylestern und halogenierten Äthylenen. Einfache Wege in die Norcampher-reihe;

von *Kurt Alder* und *Hans Ferdinand Rickert.*

[Aus dem wiss. Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen.]

(Eingelaufen am 7. Oktober 1939.)

Im Laufe des vergangenen Jahres konnte in einer Reihe von Untersuchungen[2]) der Nachweis geführt werden, daß bei Dien-synthesen der Substituent R der Olefinkomponente in mannigfachster Weise variiert werden kann, ohne daß das bekannte Schema der 1,4-Addition unter Sechsringbildung seine Gültigkeit verliert:



Insbesondere ist durch die Erkenntnis, daß R auch einen *gesättigten* polaren oder unpolaren Rest vorstellen kann, der Geltungsbereich der Reaktion, der bislang an die Voraussetzung einer *ungesättigten* Kombination für R (wie C=O, C≡C, C≡N) gebunden schien, erheblich erweitert worden. Im Zuge dieser Entwicklung haben wir bereits vor längerer Zeit auch die Vinylester vom Typus des Vinylacetates sowie

[1]) X. Mitt. s. B. **71**, 2451 (1938).

[2]) B. **71**, 373, 1939, 2451 (1938).

die durch Halogen substituierten Äthylene wie das Vinylchlorid, das symm. Dichloräthylen und das Trichloräthylen zu Dien-synthesen herangezogen und sind dabei zu Ergebnissen gelangt, die sowohl in präparativer als auch in systematischer Hinsicht von Interesse sind, und über die wir im folgenden berichten.

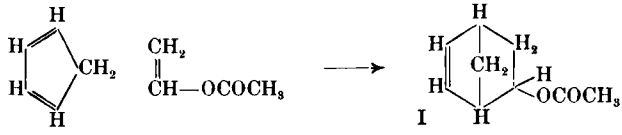
I. Vinyl-acetat und Cyclopentadien.

Aus Gründen, die seinerzeit[1]) bei der Untersuchung der Allylverbindungen dargelegt worden sind, haben wir auch hier zunächst das Verhalten des Cyclopentadiens studiert. Dabei hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit Vinylacetat auf 180° zwei Additionsprodukte entstehen. Außer dem Hauptprodukt der Umsetzung, das sich durch Addition von 1 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Vinylacetat bildet, tritt in untergeordneter Menge ein Nebenprodukt auf, das 2 Mol. Cyclopentadien auf 1 Mol. Vinylacetat enthält. Es kann durch Variation der Versuchsbedingungen, insbesondere durch Anwendung höherer Temperaturen und eines Überschusses von Cyclopentadien leicht zum Hauptprodukt der Umsetzung gemacht werden. Beide Addukte haben sich glatt auf bekannte Verbindungstypen zurückführen lassen.

1. Norcampher-Gruppe.

Das Addukt von Cyclopentadien und Vinylacetat (1:1) stellt einen flüssigen ungesättigten Ester (I) vor, der durch einen intensiven Geruch ausgezeichnet ist. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt er spielend leicht die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge auf und geht dabei in das *Acetat* des *α-Norborneols* (II) über. Durch Verseifung erhält man hieraus den Alkohol (III) selbst, den Komppa und Beckmann[2]) vor einiger Zeit durch Reduktion des Norcamphers (IV) erhalten haben. Umgekehrt lieferte die Oxydation unseres Alkoholes (III) dieses bicyclische Keton (IV):

[1]) Alder u. Windemuth, B. **71**, 1939 (1938).
[2]) Komppa u. Beckmann, A. **512**, 172 (1934).



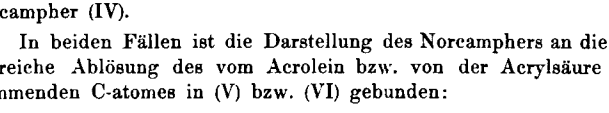
Von der Bedeutung dieser Beobachtung für die Systematik der Dien-synthese wird weiter unten noch die Rede sein. In präparativer Hinsicht besitzt sie ein besonderes Interesse. Zunächst ist durch die glatt verlaufende Addition des Cyclopentadiens an Vinylacetat die Gruppe des Norcamphers bequem aus einfachen Materialien aufzubauen. Dies bedeutet gegenüber den bislang beschrittenen Wegen einen großen Fortschritt.

Wenn wir von den älteren Bemühungen um die Synthese des Norcamphers absehen, so waren es vor allem zwei Methoden, die nach der Auffindung der Dien-Synthese zum Aufbau der Norcamphergruppe entwickelt wurden, und die durch die folgenden Etappen gekennzeichnet sind:

1. Addition von Cyclopentadien an Acrolein, Hydrierung des Adduktes, Überführung des so erhaltenen Norbornylan-aldehydes in sein „Enolacetat" und oxydativer Abbau des Enolacetates zum Norcampher. Diesen Weg in die Norcamphergruppe, der zuerst von Diels und Alder[1]) beschritten worden ist, haben später Komppa und Beckmann[2]) dahin modifiziert, daß sie an Stelle des Acroleins von der Acrylsäure ausgehen und durch die folgenden Operationen zum Norcampher gelangen:

2. Addition von Cyclopentadien an Acrylsäure, Hydrierung des Adduktes, Abbau der Carboxyl- zur Aminogruppe, Überführung des Amins in das Norborneol und Oxydation des Norborneols zum Norcampher (IV).

In beiden Fällen ist die Darstellung des Norcamphers an die verlustreiche Ablösung des vom Acrolein bzw. von der Acrylsäure herstammenden C-atomes in (V) bzw. (VI) gebunden:

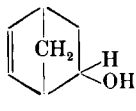


[1]) A. **470**, 62 (1929).

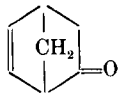
[2]) Ann. Ac. Scient. Fenn, **39**, 8 (1934); A. **512**, 172 (1934).

Durch die Dien-synthese des Cyclopentadiens mit Vinylacetat werden diese Übergänge vermieden und die Darstellung des Ringsystems bleibt auf die quantitativ verlaufenden Operationen der Hydrierung und Verseifung beschränkt.

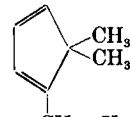
Auf der Vermeidung von tiefergreifenden Maßnahmen beruht auch ein weiterer präparativer Fortschritt des neuen Verfahrens. Es ist jetzt möglich, eine Reihe von bislang unbekannten *ungesättigten* Vertretern der Norcamphergruppe darzustellen. So liefert die Verseifung des Adduktes I den ungesättigten Alkohol, das Δ^5-Dehydro-norborneol (VII), das seinerseits bei milder Oxydation den bislang unbekannten Δ^5-Dehydro-norcampher (VIII) ergab. Als Derivat des Bicyclo-[1,2,2]-heptens lieferte dieses Keton mit Phenylazid das charakteristische Hydrotriazol (IX).



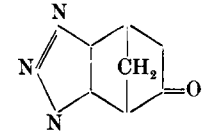
VII



VIII



X



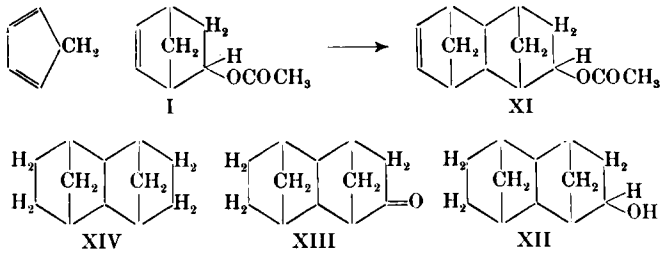
IX

Die volle Bedeutung der hier mitgeteilten neuen Methoden wird jedoch erst in Verbindung mit Ergebnissen offenbar, die inzwischen auf einem anderen Gebiete erzielt worden sind. Es ist nämlich gelungen, das langgesuchte 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (X) darzustellen, dessen Dien-synthese mit Vinylestern direkt in die Gruppe des Camphers bzw. Epicamphers hineinführt. Über diese Untersuchungen wird in den nachfolgenden Mitteilungen berichtet werden.

2. Die Reihe des 1,4—5,8-Bis-endomethylen-β-dekalons.

Durch das neue Verfahren ist jedoch nicht allein die Norcamphergruppe leicht zugänglich geworden. Es hat sich zeigen lassen, daß das bei der Anlagerung von Cyclopentadien an Vinylacetat auftretende höhersiedende Nebenprodukt, das durch Änderung der Mengenverhältnisse und Anwendung von höheren Temperaturen zum Hauptprodukt gemacht werden kann, nichts anderes vorstellt als das zu erwartende

Acetat des 1,4-5,8-Bis-endomethylen-Δ^6-β-octalols (XI), das offenbar durch Addition eines 2. Moleküles Cyclopentadien an das primär gebildete Dehydro-norbornyl-acetat (I) entstanden ist:



I XI

XIV XIII XII

Dieser Additionsverlauf ergibt sich aus den folgenden Übergängen. Das ungesättigte Addukt XI läßt sich leicht durch katalytische Hydrierung in einen gesättigten Ester überführen, der bei der Verseifung in den entsprechenden Alkohol übergeht. Dieser Alkohol besitzt die Konstitution XII eines *1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekalols*, da er bei der Oxydation in ein Keton übergeht, das sich als identisch erwies mit dem kürzlich beschriebenen[1]) und in seiner Konstitution bewiesenen *1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekalon* (XIII).

Durch diese Beobachtungen ist die oben für den Additionsverlauf gegebene Formulierung sichergestellt. Die überaus glatte Bildung des 1,4-5,8-Bis-endomethylen-Δ^6-β-octalyl-acetats (XI) bei der Anlagerung von 2 Mol. Cyclopentadien an Vinylacetat stellt einen einfachen Weg zu den Verbindungen mit dem tetracyclischen Ringsystem des 1,4-5,8-Bis-endomethylen-dekalins (XIV) vor, die — wie kürzlich[1]) ausgeführt wurde — in mehrfacher Hinsicht von Interesse sind.

3. Der sterische Verlauf der Addition.

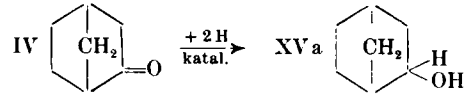
Die Anlagerung von 1 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Vinylacetat führt, wie wir oben dargelegt haben, zu dem

[1]) Alder u. Windemuth, B. **71**, 2409 (1938).

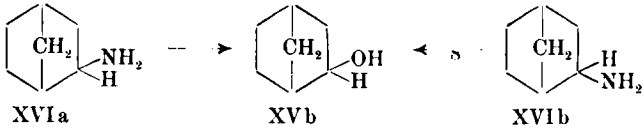
Acetat des Dehydro-norborneols (I), das bei der Hydrierung und Verseifung die α-Form des Norborneols ergab.

Die beiden stereoisomeren α- und β-Norborneole, die im Verhältnis der *endo-exo*-Isomerie zueinander stehen, sind beide bekannt.

Das α-Isomere (XVa) entsteht nach Komppa und Beckmann[1]) bei der sterisch selektiv verlaufenden katalytischen Hydrierung des Norcamphers (IV):



Die β-Form des Norborneoles (XVb) entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das α- und β-Norbornylamin [XVIa und b[2])], die in dem einen Fall unter Erhaltung der Konfiguration, in dem anderen unter Waldenscher Umkehr verläuft:



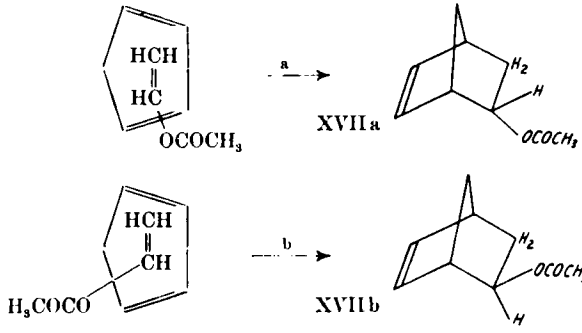
Die konfigurative Zuordnung der α-Form zur *endo*- und des β-Isomeren zur *exo*-Reihe ist von Alder und Stein[3]) vorgenommen worden, als es ihnen gelang, den sterischen Verlauf von Additionen, insbesondere von katalytischen Hydrierungen, an bicyclischen Systemen allgemein abzuleiten. Im Sinne dieser Gesetzmäßigkeiten mußte die katalytische Hydrierung des Norcamphers zur *endo*-Form (XVa) des Norborneols führen.

Die Beobachtung, daß bei der Addition von Cyclopentadien an Vinylacetat nur *ein* sterisches Isomeres entsteht, das die Konfiguration des α-Norborneols besitzt, bedeutet eine

---

[1]) A. **512**, 172 (1934).
[2]) A. **512**, 181 (1934); **514**, 220 (1934).
[3]) A. **525**, 183 (1936).

unabhängige Bestätigung der Ergebnisse jener Beweisführung. Nach unseren Kenntnissen über den sterischen Verlauf der Dien-synthese war nämlich vorauszusehen[1]), daß die Addition nach Schema a verläuft und zu einem Ester mit *endo*-ständiger Acetoxylgruppe XVIIa führt, während die nach Schema b sich bildende *exo*-Form (XVIIb) unter den Reaktionsprodukten nicht oder nur in untergeordneter Menge zu erwarten ist:



Nach allgemeinen Erfahrungen ist bei der Verseifung der Estergruppe eine Änderung in der Konfiguration der OH-Gruppe nicht anzunehmen. Daher muß auch das α-Norborneol, das einzige Produkt der Dien-synthese von Cyclopentadien mit Vinylacetat, *endo*-Konfiguration (XVa) besitzen. Da sowohl die früher durchgeführte[2]) als auch die hier gegebene Beweisführung unabhängig voneinander zu dem gleichen Schluß führen, dürfte die Frage nach der konfigurativen Zuordnung der Norborneole eindeutig im Sinne α = *endo*- und β = *exo*-Form beantwortet sein.

Die Konfiguration der aus 2 Mol. Cyclopentadien und 1 Mol. Vinylacetat entstehenden Verbindungen vom Typus des 1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekaloles (XII) ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben, da selbst bei festliegender *endo*-Stellung der OH-Gruppe die Addition

---

[1]) Alder u. Stein, Z. Ang. **50**, 510 (1937); Alder u. Windemuth, B. **71**, 1945 (1938).

[2]) Alder u. Stein, A. **525**, 201 (1936).

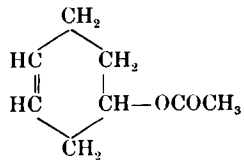
des 2. Cyclopentadien-moleküles sterisch noch auf mehrfache Weise vor sich gehen kann [1]).

II. Verallgemeinerung.

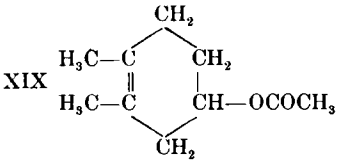
Die in dem vorangehenden Absatz beschriebene Addition von Cyclopentadien an Vinylacetat hat sich erwartungsgemäß sowohl nach der Seite der Olefin- als auch nach der Seite der Dien-komponente hin verallgemeinern lassen. Von den sauerstoffhaltigen Estern haben wir das Vinylformiat mit Cyclopentadien umgesetzt und genau so reaktionsfähig gefunden wie das Vinylacetat.

Auch die Dien-komponente haben wir variiert. Dabei hat sich gezeigt, daß die Anlagerung von Butadien, von 2,3-Dimethyl-butadien und von $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien an Vinylacetat ebenfalls nach dem Schema der Dien-synthese verläuft und zu den Acetaten des Δ^3-Cyclohexenols-1 (XVIII), des 3,4-Dimethyl-Δ^3-cyclohexenols-1 (XIX) und des 2,5-Endoäthylen-Δ^3-cyclohexenols-1 (XX) führt:

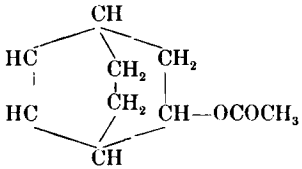
XVIII



XIX



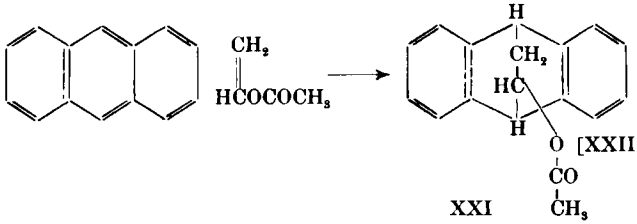
XX



[1]) Vgl. Alder u. Windemuth, B. **71**, 2409 (1938). — Ich benutze die Gelegenheit, um ein kleines Versehen in dieser Arbeit richtigzustellen, auf das ich freundlicherweise von den Herren Robert M. Joyce Jr., Wilmington und R. Purrmann, München, aufmerksam gemacht worden bin. Von den auf S. 2412 für das 1,4-5,8-Bis-endomethylen-dekalin angegebenen vier theoretisch denkbaren Konfigurationsformeln sind die beiden mittleren identisch, so daß für den speziellen Fall des Kohlenwasserstoffes nur 3 Konfigurationen in Betracht kommen. Dagegen bestehen für dessen Monosubstitutionsprodukte vom β-Dekalontyp die dortselbst angegebenen 4 Möglichkeiten. Kurt Alder.

Allerdings stehen in diesem Falle die Ausbeuten an Addukt erheblich hinter den beim Cyclopentadien erzielten zurück, da hier unter den angewandten Versuchsbedingungen die Kohlenwasserstoffe in ihre Dimeren übergehen. Das ist an sich beim Cyclopentadien zwar auch der Fall, aber unter den Versuchsbedingungen dissoziiert das Dicyclopentadien wieder in das Monomere, während im Gegensatz hierzu die Dimeren des Butadiens, des 2,3-Dimethyl-butadiens und des $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiens in dem gleichen Temperaturbereich noch beständig sind. So ist es zu erklären, daß in den Fällen, in denen die Dimeren der Dienkomponente stabil sind, die Dimerisierung der Addition den Rang abläuft.

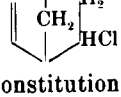
Die Richtigkeit dieser Überlegungen geht auch daraus hervor, daß andere, unter den Bedingungen der Addition nicht zur Dimerisation neigende Kohlenwasserstoffe wie z. B. das Anthracen, das Vinylacetat glatt anlagern:

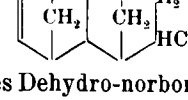


XXI

Die Verseifung des Adduktes (XXI) führte zu dem Alkohol (XXII), der wegen der Wiederabspaltbarkeit der Meso-brücke zu verschiedenen synthetischen Arbeiten anregt.

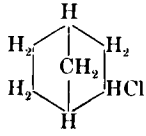
Faßt man das Vinylacetat als den Ester der Essigsäure mit dem hypothetischen Vinylalkohol auf, so erhebt sich sofort die Frage nach dem Additionsvermögen von Estern des gleichen Alkoholes mit anderen Säuren, insbesondere mit Halogenwasserstoffsäuren. In diesem Zusammenhange haben wir zunächst das Verhalten des *Vinylchlorids* bei Diensynthesen geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß das Chlorid beim Erhitzen mit Cyclopentadien 1 und daneben in geringerem Ausmaß auch 2 Mol. Cyclopentadien addiert unter Bildung der beiden Addukte XXIII bzw. XXIV.

XXIII 

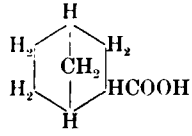
XXIV 

Die Konstitution XXIII eines Dehydro-norbonyl-chlorides für das Hauptprodukt der Umsetzung ist auf mehreren

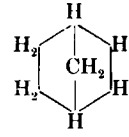
Wegen sichergestellt worden. So nimmt das Addukt (XXIII) bei der katalyt. Hydrierung 2 Atome Wasserstoff auf und geht dabei in das von Komppa und Beckmann[1]) auf einem anderen Wege dargestellte Norbornyl-chlorid (XXV) über. Wir haben die Verbindung zur Identifizierung mit Mg und CO_2 in die *2,5-Endo-methylen-hexahydro-benzoesäure* (XXVI) überführt:



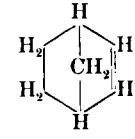
XXV



XXVI



XXVII

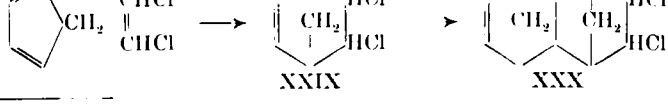


XXVIII

In diesem Falle läßt sich eine sichere Aussage über die räumliche Stellung des Cl in dem Addukt vorerst nicht machen, da bei der Einwirkung von Mg auf das Norbonyl-chlorid, bzw. bei der Einwirkung von CO_2 auf die Mg-Verbindung die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehr nicht mit Sicherheit auszuschließen ist. In der Tat ist die aus dem Norbonyl-chlorid (XXV) erhaltene Säure (XXVI) sterisch nicht einheitlich, sondern stellt ein Gemisch aus der *endo-* und der *exo*-Form vor.

Mit Hilfe des jetzt aus Vinylchlorid und Cyclopentadien in so einfacher Weise zugänglichen Dehydro-norbornyl-chlorids (XXIII) sind auch die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe leicht darzustellen. So liefert das Norbornyl-chlorid (XXV) bei der Reduktion mit Natrium das *Norbornylan* (XXVII) und die Abspaltung von HCl aus dem Norbornyl-chlorid (XXV) ergibt das ungesättigte *Norbornylen* [XXVIII[2])].

Nach diesen Erfahrungen beim Vinylchlorid schien es uns kaum zweifelhaft, daß auch höherchlorierte Äthylene zu Dien-synthesen befähigt sind. Diese Erwartung ist auch zugetroffen. Sowohl das symmetrische Dichlor- als auch das Trichlor-äthylen addieren Cyclopentadien nach dem Schema der Dien-synthese. Beim symmetrischen Dichlor-äthylen nimmt z. B. die Reaktion den folgenden Verlauf:



XXIX XXX

[1]) A. **512**, 182 (1934). [2]) A. **512**, 183/84 (1934).

In diesen Fällen steht eine nähere Bearbeitung der bislang unbekannten, höherchlorierten Addukte (XXIX) und (XXX) noch aus. Wir haben sie vorläufig nur durch die Phenylazid-reaktion als Derivate des Bicyclo-[1,2,2]-heptens festgelegt.

III. Zur Systematik der Dien-synthese.

Durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hat der systematische Ausbau der Dien-synthese nach der Seite der Olefinkomponente hin einen gewissen Abschluß erreicht und es erscheint gerechtfertigt, die Hauptgruppen der untersuchten Olefine nach ordnenden Gesichtspunkten zusammenzufassen.

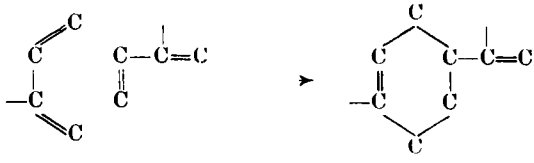
Der wichtigste und bekannteste Typus von Olefinen, die Diene unter Sechsringbildung addieren, umfaßt die α,β-ungesättigten Carbonyl-verbindungen mit der Gruppierung C=C—C=O, die α,β-ungesättigten Nitrile mit der Anordnung C=C—C≡N und die α,β-ungesättigten Nitro-verbindungen, denen das Bauelement $C{=}C{-}\overset{\nearrow O}{N{=}O}$ gemeinsam ist. Als Teil eines konjugierten Systemes von Doppelbindungen ist die C=C-Bindung dieser Olefine im Vergleich mit isolierten C=C-Bindungen von einer *gesteigerten Polarisierbarkeit.* Gleichzeitig besitzt der an der C=C-Doppelbindung haftende Substituent $-\overset{|}{C}{=}O$, —C≡N oder $-\overset{\nearrow O}{N{=}O}$ *polaren Charakter.* Die Vertreter dieser Gruppe **A** von Olefinen sind — soweit ihr Additionsvermögen nicht etwa durch starke sonstige Substitution an der Doppelbindung beeinträchtigt wird, — durch die großen Geschwindigkeiten ausgezeichnet, mit denen sie Diene addieren. Die idealsten und am häufigsten angewandten Olefinkomponenten wie das Chinon, das Maleinsäure-anhydrid, das Acrolein, das Acrylsäure-nitril und viele andere gehören hierher.

Behält man von den beiden Merkmalen der ersten Gruppe **A**: gesteigerte Polarisierbarkeit der Doppelbindung *und* Besetzung durch einen polaren Substituenten jeweils das eine unter Preisgabe des anderen bei, so gelangt man

zu zwei weiteren Klassen von Olefinen **B** und **C**, die beide gleichfalls allgemein zu Dien-synthesen befähigt sind.

Die eine von ihnen (**B**) umfaßt die Verbindungen mit dem konjugierten System C=C—C=C, ein Typus, dem auch Anordnungen wie C=C—C_6H_5 und allgemein C=C—Ar (Ar = aromatischer Rest) zuzuzählen sind. Abweichend von der ersten Hauptgruppe **A** ist bei **B** der Substituent unpolarer Natur, während andererseits beim Übergang von **A** zu **B** das Moment der Konjugation und damit der gesteigerten Polarisierbarkeit der addierenden C=C-Doppelbindung erhalten geblieben ist.

Den Prototyp von Dien-synthesen dieser Gruppe **B** haben wir in der klassischen Dipenten-bildung aus Isopren vor uns, bei der 1 Mol. des Diens als Olefinkomponente fungiert.



Dieses Schema einer Dimerisierung unter „partieller 1,4-Addition“[1]) gilt nach neueren Untersuchungen sehr allgemein[2]) (vgl. z. B. die Dimerisierung des Butadiens, des 2,3-Dimethyl-butadiens, des Cyclopentadiens, des $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiens und andere mehr). Auch bei den kürzlich mitgeteilten[3]) Dien-synthesen des Styrols und des Indens, die zu partiell hydrierten Diphenyl- und Fluoren-abkömmlingen führen, gehört die Olefinkomponente zur oben gekennzeichneten Gruppe **B**.

Für einen exakten Vergleich im Additionsvermögen analoger Vertreter der Typen **A** und **B** fehlen zur Zeit noch die quantitativen Unterlagen. So viel aber steht nach den bisherigen Erfahrungen fest, daß beim Übergang von dem

[1]) H. Wieland, B. **39**, 1494 (1906).

[2]) Vgl. z. B. K. Alder, Die Methoden der Dien-synthese S. 3114 ff. in Abderhaldens Handbuch der biol. Arbeitsmethoden Abt. I Teil 2/II, (Berlin u. Wien 1933).

[3]) Alder u. Rickert, B. **71**, 379 (1938).

System C=C—C=O zu dem Typus C=C—C=C — bei sonst gleicher Substitution an der addierenden C=C-Bindung und bei Verwendung des gleichen Dien-addenden — die Anlagerungsgeschwindigkeit abfällt. Die Addition von Cyclopentadien an Acrolein H_2C=CH—CH=O z. B. verläuft wesentlich schneller als diejenige von Cyclopentadien an Butadien H_2C=CH—CH=CH_2.

Das Gegenstück zu dieser Klasse **B** von Olefinkomponenten bilden die ungesättigten Verbindungen der nächsten Reihe **C**, die — ohne selbst Teil eines konjugierten Systems zu sein — *unmittelbar an der Doppelbindung einen polaren Rest tragen.* Als Vertreter dieser Gruppe haben wir oben das Vinylacetat, das Vinylformiat, das Vinylchlorid und die höher halogenierten Äthylene kennengelernt, nachdem bereits vor einiger Zeit von uns in Gemeinschaft mit E. Windemuth[1]) über Dien-synthesen mit den gleichfalls in diese Gruppe gehörigen Vinylthioäthern C=C—S—R und Vinylsulfonen C=C—SO_2—R[2]) berichtet worden ist.

Das Additionsvermögen von Olefinen der Gruppe **C** steht — wie das der Klasse **B** — im allgemeinen hinter demjenigen des Typus C=C—C=O zurück und erst bei erhöhten Temperaturen erreicht die Anlagerungsgeschwindigkeit einen für präparative Zwecke ausreichenden Betrag.

An den Olefintypus **C** schließen sich folgerichtig noch zwei weitere an. In der Gruppe **D** ist der polare (gesättigte oder ungesättigte Substituent S durch ein oder mehrere C-atome von der Doppelbindung getrennt: C=C—$(C)_n$—S ($n \geqq 1$). Als Repräsentanten dieser Olefingruppe sind bislang vor allem die Allylverbindungen (z. B. Allyl-chlorid C=C—CH_2—Cl, Allyl-cyanid C=C—CH_2—CN, Vinyl-essigsäure CH_2=CH—CH_2—COOH) untersucht. Sie addieren, soweit bis jetzt bekannt geworden ist, ausnahmslos unter Sechsringbildung[3]).

Der Typus **D** leitet schließlich zur letzten Gruppe **E** von Olefinen über, bei denen die addierende C=C-Doppelbindung weder Teil eines konjugierten Systemes ist, noch

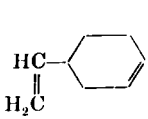
[1]) B. **71**, 2451 (1938).

[2]) Diese als semipolar gebaute Verbindungstypen aufgefaßt.

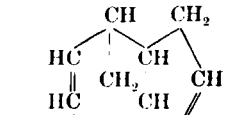
[3]) Alder u. Windemuth, B. **71**, 1939 (1938).

direkt an der addierenden Doppelbindung oder in größerer Entfernung von ihr einen polaren Substituenten trägt. Sie ist das Extrem zum Typus **A** und umfaßt das Äthylen und dessen Homologe und Derivate mit Kohlenwasserstoff-charakter.

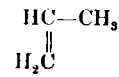
In dieser Klasse ist das vorliegende Versuchsmaterial zwar noch verhältnismäßig klein. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die wenigen bekannt gewordenen Fälle dieser Art, die Dien-anlagerungen an Vinyl-cyclohexen (XXXI)[1]), an Dicyclopentadien (XXXII)[2]) und an Propylen (XXXIII)[3]) unter Sechsringbildung verlaufende Dien-synthesen vorstellen:



XXXI



XXXII



XXXIII

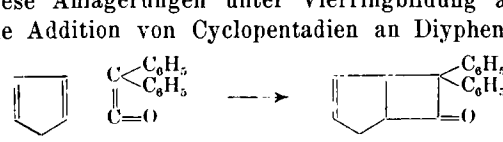
Mit Ausnahme des Dicyclopentadiens, wo durch die Art des Ringaufbaues besondere Verhältnisse[4]) gegeben sind, addieren die Vertreter dieser Gruppe auch bei höheren Temperaturen nur sehr langsam. Trotzdem dürfte gerade diesen Fällen ein besonderes Interesse zuerkannt werden, da mit großer Wahrscheinlichkeit die Entstehung von aromatischen Systemen bei vielen pyrogenen Prozessen auf solche Additionen zurückzuführen ist.

Wir haben die Klassifikation auf die eigentlichen Olefinkomponenten $>C=C<$ beschränkt und von den Dien-additionen an die Gruppen $>C=N-$, $-N=N-$, $-C\equiv C-$ und $-C\equiv N$, für die noch kein abgeschlossenes Beobachtungsmaterial vorliegt, abgesehen.

Der oben gegebene Überblick läßt erkennen, daß alle möglichen Olefinklassen zwar mit erheblichen Unterschieden in der Geschwindigkeit, aber doch *einheitlich nach dem Schema der Sechsringbildung Diene addieren.* Um so größere

[1]) Alder u. Rickert, B. 71, 373 (1938).
[2]) Alder u. Stein, A. 496, 206 (1932).
[3]) Alder u. Windemuth, unveröffentlichte Beobachtungen.
[4]) Vgl. z. B. Alder u. Stein, B. 67, 613 (1934).

Aufmerksamkeit verdient die einzige Ausnahme, die bislang bei den *Ketenen* mit der Gruppe C=C=O aufgefunden worden ist. Nachdem bereits vor einigen Jahren[1]) erkannt worden war, daß diese Klasse von besonders reaktionsfähigen Olefin-körpern Diene sicher nicht nach dem Schema der Dien-synthese addieren, wurde in jüngster Zeit von mehreren Seiten[2]) der direkte Beweis dafür erbracht, daß sich diese Anlagerungen unter Vierringbildung abspielen, z. B. die Addition von Cyclopentadien an Diphenyl-keten:



Dieser Typus der Anlagerung, die gegenseitige Aufrichtung zweier Doppelbindungen unter Vierringbildung, scheint sonst im allgemeinen ein Reservat photochemisch ausgelöster Additionen an Olefin-körpern zu sein (Truxill- und Truxin-säurebildung).

Für den Ausbau der Systematik von Dien-additionen an Mehrfachbindungen besitzt ein Vergleich im Verhalten der Ketene C=C=O mit demjenigen der Allene C=C=C großes Interesse. Eine Untersuchung dieser Parallele ist in Angriff genommen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Werk Leverkusen, insbesondere Hrn. Direktor Dr. Otto Bayer, sind wir für die Förderung dieser und der drei folgenden Untersuchungen zu großem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

I. Addition von Cyclopentadien an Vinylacetat.

100 g frisch destilliertes Cyclopentadien werden im Autoklaven mit überschüssigem Vinylacetat (150 g statt ber. 106 g) 10 Stunden lang auf 185—190° erhitzt. Bei der

[1]) Staudinger u. Rheiner, Helv. **7**, 8 (1923); Staudinger u. Meyer, Helv. **7**, 19 (1923); K. Alder, Handb. der biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2 II$_2$, S. 3107.

[2]) Lewis, Ramage, Simonsen u. Wainwright, Soc. **1937**, 1837; Farmer u. Farooq, Soc. **1938**, 1925; Bergmann u. Bergmann, Soc. **1938**, 727; Smith, Agre, Leekley u. Prichard, Am. **61**, 7 (1939).

Destillation des öligen Reaktionsproduktes erhält man zunächst 72 g unverändertes Vinylacetat wieder zurück. Nach der Abtrennung dieses Vorlaufes setzt man die Destillation i. V. fort und erhält unter 14 mm Druck die folgenden Fraktionen.

I	73—77°	100 g
II	77—140°	10 g
III	140—145°	48 g

Die zuletzt übergehenden Anteile werden fest und bestehen zur Hauptsache aus Tetracyclopentadien.

Die Fraktion I stellt das im Verhältnis 1:1 aus den Komponenten gebildete Addukt, das *Dehydro-norbornyl-acetat* (I) vor, während Fraktion III im wesentlichen aus dem Addukt XI von 2 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Vinylacetat besteht.

1. *α-Norborneol.*

19 g Dehydro-norbornyl-acetat (I) werden in Eisessiglösung mit Pt als Katalysator hydriert. Dabei wird die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff in ganz kurzer Zeit aufgenommen. Man gießt das Hydrierungsprodukt in viel Wasser, nimmt es in Äther auf, wäscht die Ätherlösung mit Sodalösung, trocknet sie und destilliert den Äther ab. Bei der Destillation des Rückstandes i. V. erhält man das Acetat des α-Norborneols (II) als wasserhelles Öl vom Siedep. 81—83° 12 mm, das durch einen intensiven, an Amylacetat erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

Verseifung zum α-Norborneol (III): Eine Probe des eben beschriebenen Esters wird auf dem Wasserbade mit methylalkoholischem Kali verseift. Nach dem Verdünnen der Verseifungsflüssigkeit mit Wasser schüttelt man sie sorgfältig mit Äther aus, wäscht die Ätherlösung gründlich mit Wasser und trocknet sie. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt das α-Norborneol als campherartige, krystalline Masse, die man aus Petroläther umkrystallisiert. Der Alkohol zeigt den von Komppa und Beckmann[1]) angegebenen Schmelzpunkt

[1]) Dieser Alkohol wurde nach den früher mitgeteilten Verfahren [vgl. Komppa u. Beckmann, A. **512**, 172 (1934); Alder u. Stein, A. **514**, 226 (1934)] dargestellt.

von 149—150°. Das *Phenylurethan* schmilzt (ebenfalls in Übereinstimmung mit den Angaben von Komppa und Beckmann) bei 159—160°.

5,122 mg Subst.: 13,691 mg CO_2, 3,433 mg H_2O. — 3,561 mg Subst.: 0,192 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{14}H_{17}O_2N$ (231)	Ber.	C 72,7	H 7,4	N 6,1
	Gef.	„ 72,9	„ 7,5	„ 6,1.

Das diastereomere β-Norborneol[1]) schmilzt bei 128—129° [Komppa und Beckmann[2]) 127—128°] und dessen Phenylurethan bei 146° [K. u. B.[2]) 145—146°]. Die Phenylurethane der α- und β-Form zeigen im Gemisch eine schwache, aber deutliche Schmelzpunktsdepression.

Für einen exakten Vergleich der beiden Stereoisomeren wurden noch drei weitere Derivate in beiden Reihen hergestellt, die im folgenden kurz beschrieben werden.

Die *Phtalester-säure* des α-Norborneoles bildet farblose, wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 109—110° (aus Essigester-Ligroin).

6,105 mg Subst.: 15,491 mg CO_2, 3,328 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_4$ (260) Ber. C 69,2 H 6,1 Gef. C 69,2 H 6,1.

Die Phtalestersäure des β-Norborneols bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigester unter Zusatz von Ligroin farblose, weiche Krystalle vom Schmelzp. 80—81°.

5,982 mg Subst.: 15,201 mg CO_2, 3,207 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_4$ (260) Ber. C 69,2 H 6,1 Gef. C 69,3 H 6,0.

Die beiden Phtalestersäuren der α- und der β-Reihe zeigen im Gemisch keine deutliche Schmelzpunktsdepression.

Die Schmelzpunktsangabe 102—103° von Komppa und Beckmann[3]) für die Phtalestersäure der β-Form konnten wir nicht bestätigen.

Das *3,5-Dinitrobenzoat* des α-Norborneols bildet nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 123°.

4,321 mg Subst.: 8,682 mg CO_2, 1,738 mg H_2O. — 3,581 mg Subst.: 0,288 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{14}O_6N_2$ (306)	Ber.	C 54,9	H 4,6	N 9,2
	Gef.	„ 54,8	„ 4,5	„ 9,3.

[1]) Vgl. Anmerkung S. 16.
[2]) A. **512**, 177 (1934).
[3]) A. **512**, 182 (1934).

Das *3,5-Dinitrobenzoat* der β-Reihe bildet nach dem Umkrystallisieren aus Essigester unter Zusatz von Ligroin feine Nadeln vom Schmelzp. 105°.

4,918 mg Subst.: 9,882 mg CO_2, 1,934 mg H_2O. — 3,317 mg Subst.: 0,268 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}O_6N_2$ (306)	Ber.	C 54,9	H 4,6	N 9,2
	Gef.	„ 54,8	„ 4,4	„ 9,2.

Im Gemisch mit dem 3,5-Dinitrobenzoat des α-Norborneols zeigt das gleiche Derivat der β-Form eine deutliche Depression des Schmelzpunktes.

Die *Verbindungen der beiden 3,5-Dinitrobenzoate mit α-Naphtylamin* zeigen die folgenden Schmelzpunkte:

α-Form: 139—140° (aus Methanol)
β-Form: 126° (aus Ligroin-Benzol).

Diese Derivate zeigen im Gemisch keine Depression des Schmelzpunktes.

2. *Nor-campher* (IV).

Zur Identifizierung wurde das α-Norborneol (III) zum Norcampher oxydiert. Das Keton, das auf diese Weise leicht zugänglich geworden ist, zeigt den im Schrifttum[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 92° und gibt mit einem Präparat anderer Herkunft keine Depression des Schmelzpunktes. Das gleiche gilt für das Semicarbazon (Schmelzp. 198°).

3. *Dehydro-α-norborneol* (VII).

Wird das oben beschriebene Addukt von 1 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Vinylacetat (I) direkt mit methylalkoholischem Kali verseift, so erhält man das noch unbekannte, ungesättigte Dehydro-α-norborneol (VII) als farblose, campherartige Masse. Nach der Sublimation i. V. bildet der Alkohol schöne große Krystalle, die sich aus Petroläther umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 108—109°.

Hydrotriazol: Das Dehydro-α-norborneol (VII) gibt in ätherischer Lösung mit Phenylazid versetzt bei mehrstündigem Stehen glatt ein Hydrotriazol, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester farblose Krystalle vom Schmelzp. 147—148° bildet.

5,101 mg Subst.: 12,719 mg CO_2, 2,963 mg H_2O. — 3,428 mg Subst.: 0,556 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{15}ON_3$ (229)	Ber.	C 68,1	H 6,5	N 18,3
	Gef.	„ 68,0	„ 6,5	„ 18,6.

[1]) Vgl. Diels u. Alder, A. **470**, 76 (1929).

Hydrierung zum α-Norborneol (III): Das Dehydro-α-norborneol (VII) nimmt bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig mit Pt-dioxyd glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht dabei in das oben beschriebene α-Norborneol (III) vom Schmelzp. 149 bis 150° über.

4. *Dehydro-norcampher* (VIII).

5 g Dehydro-*α*-norborneol (VII) werden unter Rühren in eine Mischung von 30 ccm Eisessig, 5 g Kaliumbichromat (techn.), 75 ccm Wasser und 7 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Oxydation setzt sofort unter lebhafter Erwärmung ein und ist im Verlauf von $^1/_2$—1 Stunde beendet.

Man neutralisiert die Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge und unterwirft sie einer Wasserdampfdestillation. Das Destillat scheidet beim Zusatz von Na-acetat und Semicarbazid-chlorhydrat das Semicarbazon des Dehydro-norcamphers (VIII) ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 207—208° schmilzt.

4,898 mg Subst.: 10,488 mg CO_2, 2,976 mg H_2O. — 3,211 mg Subst.: 0,716 ccm N (21°, 743 mm).

$C_8H_{11}ON_3$ (165)	Ber.	C 58,2	H 6,7	N 25,4
	Gef.	„ 58,4	„ 6,8	„ 25,3.

2 g reines Dehydro-norcampher-semicarbazon werden mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom gespalten. Man äthert das Destillat aus, trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat und dampft den Äther wegen der Flüchtigkeit des Ketons langsam über einer Kolonne ab. Der zurückbleibende *Dehydro-norcampher* (VIII) bildet ein farbloses Öl, das beim Abkühlen zwischen 0° und +2° fest wird.

Hydrotriazol (IX): Wird der Dehydro-campher (VIII) mit der äquimolekularen Menge Phenylazid versetzt, so erfolgt glatt Addition unter Bildung eines ausgezeichnet krystallisierenden Hydrotriazols (IX), das bei 140—141° schmilzt.

5,031 mg Subst.: 12,728 mg CO_2, 2,619 mg H_2O. — 4,311 mg Subst.: 0,706 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{13}H_{19}ON_3$ (227)	Ber.	C 68,7	H 5,7	N 18,5
	Gef.	„ 69,0	„ 5,8	„ 18,8.

5. *1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekalol* (XII).

Fraktion III der oben unter 1. beschriebenen Addition von Cyclopentadien an Vinylacetat stellt das Acetat des

1,4-5,8-Bis-endomethylen-Δ^6-β-octalols (XI) vor, das durch etwas trimeres Cyclopentadien verunreinigt ist.

Hydrierung: 25 g der Fraktion III werden in Eisessig mit Pt-dioxyd als Katalysator hydriert. Dabei wird (wegen der Anwesenheit des doppelt ungesättigten Tricyclopentadiens) etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Das hydrierte Acetat siedet i. V. bei 147—149°/12 mm.

Um den freien Alkohol (XII) zu gewinnen, wird der hydrierte Ester mit methylalkoholischem Kali verseift und der Alkohol nach dem Verdünnen der Verseifungsflüssigkeit mit Wasser in Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man das 1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekalol (XII) als farblose Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin bei 90—92° schmilzt. Im Gemisch sowohl mit Tetrahydro-α-tricyclopentadien (Schmelzp. 49°) als auch mit Tetrahydro-β-tricyclopentadien (Schmelzp. 99—100°) [1]) treten deutliche Schmelzpunktsdepressionen auf.

Wie die folgenden Beobachtungen zeigen, ist der Alkohol sterisch nicht einheitlich.

Phenylurethane: Eine Probe des Alkohols (XII) wurde in das Phenylurethan übergeführt, das sich beim fraktionierten Krystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin als nicht einheitlich erwies. Es konnten zwei isomere Phenylurethane isoliert werden. Das eine von ihnen bildet harte glasklare Blöcke vom Schmelzp. 118°, das andere verfilzte Nadelbüschel vom Schmelzp. 120—121°. Im Gemisch zeigen beide eine starke, etwa 20° betragende Schmelzpunktsdepression.

Phenylurethan vom Schmelzp. 118°. 4,958 mg Subst.: 13,962 mg CO_2, 3,411 mg H_2O. — 4,213 mg Subst.: 0,184 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{19}H_{23}O_2N$ (297)	Ber.	C 76,8	H 7,7	N 4,6
	Gef.	„ 76,8	„ 7,7	„ 5,0.

Phenylurethan vom Schmelzp. 120—121°. 5,121 mg Subst.: 14,378 mg CO_2, 3,570 mg H_2O. — 3,718 mg Subst.: 0,155 ccm N (23°, 760 mm).

Gef. C 76,6 H 7,8 N 4,8.

[1]) Alder u. Stein, A. 496, 234, 248 (1932).

6. *1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekalon* (XIII).

20 g 1,4-5,8-Bis-endomethylen-β-dekalol (XII) werden in 150 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit einer Mischung von 20 g Kaliumbichromat, 300 ccm Wasser und 28 g konz. Schwefelsäure versetzt. Die Oxydation setzt sofort lebhaft ein und ist in etwa 1 Stunde beendet. Man neutralisiert die Oxydationsflüssigkeit mit Soda, treibt das Keton mit Wasserdampf ab und fällt es im Destillat mit Semicarbazid. Das *Semicarbazon* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 207—208° und zeigt im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft[1]) keine Depression des Schmelzpunktes.

II. Addition von Cyclopentadien an Vinylformiat.

Die Addition der Komponenten vollzieht sich unter den bei der Dien-synthese des Cyclopentadiens mit Vinylacetat (vgl. oben) angegebenen Bedingungen.

110 g Vinylformiat werden mit 100 g Cyclopentadien 14 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte erhält man nach einem Vorlauf, der aus überschüssig angewandtem Vinylformiat besteht, unter 20 mm Druck die beiden folgenden Fraktionen:

I: 75—83° . . . . . 85 g
II: 130—140° . . . . . 50 g.

Im Kolben hinterbleiben 10 g eines festen Rückstandes (Tetracyclopentadien).

Die Fraktion I besteht aus dem Formiat des Dehydro-α-norborneols, das bei nochmaliger Destillation bei 80°/20 mm siedet und bei der Verseifung das oben bereits beschriebene Dehydro-α-norborneol (VII) liefert.

Die Fraktion II stellt das durch etwas Tricyclopentadien verunreinigte Formiat des oben gleichfalls schon beschriebenen 1,4-5,8-Bis-endomethylen-Δ^6-β-octalols vor. Dementsprechend erhält man nach dem Hydrieren und anschließenden Verseifen des Formiates das 1,4-5,8-Bis-endomethylen-dekalol (XII), das mit dem oben beschriebenen Präparat durch die Mischprobe identifiziert worden ist.

III. Addition von Butadien an Vinylacetat.

Δ^3-Cyclohexen-ol-1-acetat (XVIII).

100 ccm Butadien werden mit 100 ccm Vinylacetat im Autoklaven 12 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Reaktions-

[1]) Alder u. Windemuth, B. 71, 2413 (1938).

produkt wird unter Verwendung einer Widmerspirale destilliert. Nach einem Vorlauf von unverändertem Vinylacetat (70—80°) erhält man als Hauptprodukt der Umsetzung dimeres Butadien (120—130°). Das Addukt aus den Komponenten, das Δ^3-Cyclohexen-ol-1-acetat (XVIII), geht bei 168—175° über und fällt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in verhältnismäßig geringer Menge (8—10 g) an.

Cyclohexanol-acetat.

4 g Δ^3-Cyclohexen-ol-1-acetat (XVIII) werden mit Pt-dioxyd in Eisessig hydriert und nehmen dabei glatt etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf.

Zur Identifizierung wird das Cyclohexanol-acetat mit alkoholischem Kali verseift und das gebildete Cyclohexanol (Siedep. 154—155°) als Phenylurethan (Schmelzpunkt und Mischprobe 82°) identifiziert.

5,102 mg Subst.: 13,320 mg CO_2, 3,556 mg H_2O. — 3,817 mg Subst.: 0,214 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N$ (219)	Ber.	C 71,2	H 7,7	N 6,4
	Gef.	„ 71,2	„ 7,8	„ 6,4.

IV. Addition von 2,3-Dimethyl-butadien an Vinylacetat.

3,4-Dimethyl-Δ^3-cyclohexen-ol-1-acetat (XIX).

Ersetzt man bei der unter III beschriebenen Addition das Butadien durch das 2,3-Dimethyl-butadien, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung neben dem dimeren Ausgangskohlenwasserstoff das Addukt als farbloses, intensiv esterartig riechendes Öl. Beim Verseifen mit alkoholischem Alkali entsteht daraus der freie Alkohol, das 3,4-Dimethyl-Δ^3-cyclohexen-ol-1, das zur Charakterisierung in sein *Phenylurethan* vom Schmelzp. 112° überführt wurde.

4,611 mg Subst.: 12,444 mg CO_2, 3,256 mg H_2O. — 3,516 mg Subst.: 0,182 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{15}H_{19}O_2N$ (245)	Ber.	C 73,5	H 7,7	N 5,7
	Gef.	„ 73,6	„ 7,9	„ 6,0.

V. Addition von $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien an Vinylacetat.

2,5-Endoäthylen-Δ^3-cyclohexen-ol-1-acetat (XX).

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie in III und IV beschrieben worden sind, erhält man aus $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien und Vinylacetat das Acetat des 2,5-Endoäthylen-Δ^3-cyclohexen-ols-1 (XX) neben dem dimeren Ausgangskohlenwasserstoff als Hauptprodukt der Umsetzung.

Der Ester wird mit methylalkoholischem Alkali verseift und der freie Alkohol in sein *Phenylurethan* überführt, das bei 125° schmilzt.

4,702 mg Subst.: 12,809 mg CO_2, 2,899 mg H_2O. — 3,591 mg Subst.: 0,188 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N$ (243)	Ber.	C 74,1	H 7,0	N 5,7
	Gef.	„ 74,3	„ 6,9	„ 6,0.

VI. Addition von Anthracen an Vinylacetat.

10 g Anthracen werden in 120 ccm Xylol mit 20 g Vinylacetat 14 Stunden lang im Autoklaven auf 220—230° erhitzt. Nach dem Erkalten werden das Lösungsmittel und das überschüssig angewandte Vinylacetat abgedampft. Aus dem Rückstand krystallisiert zunächst etwas unverändertes Anthracen (2 g) aus, das man abfiltriert und mit etwas Methanol wäscht.

Das Filtrat erstarrt beim Abdunsten des Methanols krystallinisch. Das farblose Addukt (XXI) wird unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 100—101°. Ausbeute 6 g. Der Rest befindet sich in etwas unreinerer Form in den Mutterlaugen.

Zur Analyse wurde eine Probe des reinen Stoffes noch ein zweites Mal aus Methanol umkrystallisiert. Schmelzp. 100—101°.

5,317 mg Subst.: 15,869 mg CO_2, 2,946 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$ (264)	Ber.	C 81,8	H 6,0	Gef.	C 81,4	H 6,2.

Verseifung zum Alkohol (XXII).

2 g Addukt (XXI) werden durch 2-stündiges Kochen mit 25-proc. methylalkoholischer Kalilauge verseift. Der Alkohol bildet nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch

von Essigester und Ligroin farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 140—142°.

5,863 mg Subst.: 18,617 mg CO_2, 3,301 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O$ (222) Ber. C 86,5 H 6,3 Gef. C 86,6 H 6,3.

VII. Addition von Cyclopentadien an Vinylchlorid.

80 g Vinylchlorid und 80 g Cyclopentadien werden im Autoklaven 15 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Dabei steigt der Druck bis auf 30 Atü an und ist am Ende der Reaktion auf 18 Atü abgesunken. Das nicht umgesetzte Vinylchlorid wird durch Erwärmen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade verjagt. Der Autoklavenrückstand liefert bei der Destillation i. V. bei 12 mm die folgenden beiden Fraktionen:

I: 46—47° . . . . . 73 g
II: 128—13° . . . . . 28 g

Der Kolbenrückstand ist fest und besteht aus höheren Polymeren des Cyclopentadiens.

Die beiden Fraktionen I und II stellen die Additionsprodukte von 1 Mol. bzw. 2 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Vinylchlorid vor.

1. *Dehydro-norbornyl-chlorid* (XXIII), *Norbornyl-chlorid* (XXV), *Norbornylan* (XXVII).

Die Konstitution des niedriger siedenden Adduktes (1:1) als eines Dehydro-norbornyl-chlorides (XXII) geht aus den folgenden Umsetzungen hervor.

Das *Hydrotriazol* entsteht beim Versetzen des Chlorides mit Phenylazid. Es bildet nach dem Umlösen aus Essigester farblose Krystalle vom Schmelzp. 113—116°.

5,328 mg Subst.: 12,307 mg CO_2, 2,761 mg H_2O. — 3,715 mg Subst.: 0,553 ccm N (24°, 751 mm). — 6,827 mg Subst.: 3,919 mg AgCl.

$C_{13}H_{14}N_3Cl$ (247,5) Ber. C 63,0 H 5,7 N 17,0 Cl 14,3
Gef. „ 63,0 „ 5,8 „ 16,9 „ 14,2.

Norbornyl-chlorid (XXV).

25 g der Fraktion I werden mit palladiniertem Calciumcarbonat als Katalysator in Essigesterlösung hydriert. Dabei

wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff glatt aufgenommen. Das nach dem Abtrennen vom Katalysator und vom Lösungsmittel erhaltene Norbornyl-chlorid stellt ein farbloses Öl vor, das bei 50—52°/11 mm siedet[1]).

Zur Identifizierung wurden die folgenden Umsetzungen ausgeführt.

2,5-Endomethylen-hexahydro-benzoesäure (XXVI).

15 g mit Jod aktivierte Mg-Späne werden mit 0,8 g Äthylbromid in 6 ccm trocknem Äther versetzt. Wenn die Reaktion in Gang gekommen ist, trägt man eine Mischung von 8 g Norbornyl-chlorid mit 2 ccm Äther so rasch in die Reaktionsflüssigkeit ein, daß sie im Sieden bleibt. Zur Vervollständigung der Umsetzung hält man die Flüssigkeit noch 2 Stunden lang im Sieden. Dann verdünnt man sie mit Äther, kühlt sie auf Eistemperatur und leitet unter Rühren 1—2 Stunden lang einen trocknen CO_2-Strom ein.

Die hierbei allmählich festgewordene Masse wird durch verdünnte Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Der ätherischen Lösung entzieht man die entstandene Säure durch Ausschütteln mit Sodalösung. Beim Ansäuern der sodaalkalischen Flüssigkeit scheidet sich die intensiv nach Buttersäure riechende 2,5-Endomethylen-hexahydro-benzoesäure ölig ab. Sie zeigt den in der Literatur[2]) für diese Verbindung angegebenen Siedepunkt von 128—130°/12 mm, wird jedoch nicht fest, da sie ein Gemisch der beiden sterischen Isomeren vorstellt.

Zur Identifizierung wurde sie daher nach einer früher angegebenen Vorschrift[3]) in die *exo*-Form überführt, die bei 47° schmilzt und mit einem Präparat anderer Herkunft keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Norbornylan (XXVII). 3 g Norbornylchlorid werden in alkoholischer Lösung unter Rühren und Erwärmen mit Natrium in den Kohlenwasserstoff überführt. Das außerordentlich flüchtige Norbornylan (XXVII)

[1]) Komppa u. Beckmann [A. **512**, 182 (1934)] geben Siedepunkt$_{25}$ 66—67° an.

[2]) Diels u. Alder, A. **460**, 118 (1928) geben den Siedep.$_{18}$ 125 bis 127° an.

[3]) Alder u. Stein, A. **514**, 223 (1934).

zeigt den von Komppa und Beckmann[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 86—87°.

Norbornylen (XXVIII). Bei mehrstündigem Kochen von Norbornylchlorid in Chinolin erhält man das Norbornylen vom Schmelzp. 50—52°, für das Komppa und Beckmann[2]) einen Schmelzpunkt von 51—53° angeben.

2. *1,4-5,8-Bis-endomethylen-Δ^6-β-chloroctalin* (XXIV).

Die Fraktion II, der oben zu Beginn des VII. Absatzes beschriebenen Anlagerung von Cyclopentadien an Vinylchlorid, enthält die Komponenten im Molverhältnis 2:1. Das Addukt (XXIV) gibt mit Phenylazid ein *Hydro-triazol* vom Schmelzp. 195°, das sich zu seiner Charakterisierung vorzüglich eignet. Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Essigester umkrystallisiert.

5,314 mg Subst.: 13,640 mg CO_2, 3,039 mg H_2O. — 3,091 mg Subst.: 0,361 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{18}H_{20}N_3Cl$ (313,5)	Ber.	C 68,9	H 6,4	N 13,4
	Gef.	„ 70,0	„ 6,4	„ 13,3.

VIII. Addition von Cyclopentadien an 1,2-Dichloräthylen.

175 g 1,2-Dichloräthylen werden mit 125 g Cyclopentadien 15 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte erhält man zunächst einen erheblichen Vorlauf von unverändertem 1,2-Dichloräthylen. Wird die Destillation i. V. weiter fortgesetzt, so erhält man unter 11 mm Druck die folgenden Fraktionen:

I:	70 — 76°	60 g
II:	76 —140°	15 g
III:	140—150°	58 g.

Ein im Kolben verbleibender geringfügiger Rückstand besteht aus dem höheren Polymeren des Cyclopentadiens.

Die beiden Fraktionen I und III stellen die Additionsprodukte von 1,2-Dichlor-äthylen und 1 bzw. 2 Mol. Cyclopentadien mit den Konstitutionen XXIX bzw. XXX vor. Da in diesem Falle, wie schon die Menge des wieder-

[1]) A. **512**, 183 (1934). [2]) A. **512**, 184 (1934).

gewonnenen 1,2-Dichlor-äthylens zeigt, die Additionen erheblich langsamer verlaufen als beim Vinyl-chlorid, so sind die beiden Addukte mit Di- bzw. Tricyclopentadien verunreinigt.

Zu ihrer Charakterisierung eignen sich ihre krystallisierten *Hydrotriazole*, die sich mit größter Leichtigkeit durch Anlagerung von Phenylazid aus ihnen bilden. *Hydrotriazol von Fraktion I* bildet nach wiederholtem Umlösen aus Essigester farblose Krystalle, die sich bei 148° lebhaft zersetzen.

4,893 mg Subst.: 9,903 mg CO_2, 2,055 mg H_2O. — 2,983 mg Subst.: 0,402 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{18}H_{18}N_3Cl_2$ (282)	Ber.	C 55,3	H 4,6	N 14,9
	Gef.	„ 55,2	„ 4,7	„ 15,2.

Hydrotriazol von Fraktion III schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester bei 210° unter Zers.

5,333 mg Subst.: 12,182 mg CO_2, 2,669 mg H_2O. — 3,203 mg Subst.: 0,337 ccm N (22°, 749 mm). — 4,617 mg Subst.: 3,845 mg AgCl.

$C_{18}H_{19}N_3Cl_2$ (348)	Ber.	C 62,1	H 5,5	N 12,1	Cl 20,4
	Gef.	„ 62,3	„ 5,6	„ 12,0	„ 20,6.

IX. Addition von Cyclopentadien an Trichloräthylen.

Beim Erhitzen der beiden Komponenten im Autoklaven auf 175—185° erhält man vorzugsweise das Additionsprodukt von 2 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Trichlor-äthylen.

Das Addukt bildet ein farbloses Öl, das i. V. bei 158 bis 160° (11 mm) siedet. Mit Phenylazid bildet es sehr glatt ein Hydrotriazol vom Schmelzp. 225—226°.

4,887 mg Subst.: 10,178 mg CO_2, 2,096 mg H_2O. — 3,120 mg Subst.: 0,298 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{18}H_{16}N_3Cl_3$ (382,5)	Ber.	C 56,5	H 4,7	N 11,0
	Gef.	„ 56,8	„ 4,8	„ 11,0.

[Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingelaufen am 7. Oktober 1939.)

Studien in der Cyclopentadien-Reihe. II[1].

Zur Kenntnis der α- und β-Camphylsäuren und ihrer Decarboxylierungs-produkte. Über das 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3;

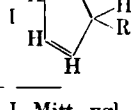
von *Kurt Alder* und *Erwin Windemuth*.

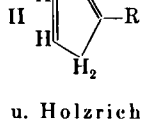
— —

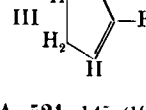
Die in der voranstehenden Untersuchung mitgeteilte Verwendung von Vinylestern als Olefin-komponenten für Dien-synthesen hat die Darstellung cyclischer Alkohole mit ringständiger Hydroxylgruppe außerordentlich vereinfacht. Insbesondere ist durch die Kombination von Cyclopentadien mit Vinylacetat in sehr glatter Weise die Gruppe des Norcamphers erschlossen worden.

Es liegt auf der Hand, daß eine planmäßige Auswertung dieses methodischen Fortschrittes von dem Aufbau geeigneter Abkömmlinge des Cyclopentadiens entscheidend abhängt.

Den ersten Schritt zur Darstellung einer größeren Mannigfaltigkeit von Cyclopentadien-derivaten haben vor einiger Zeit Alder u. Holzrichter[2]) unternommen. Die Umsetzung der Kaliumverbindung des Kohlenwasserstoffes mit Halogenalkyl führte zu einem Gemisch zweier Alkylcyclopentadiene mit dem Substituenten in 1- bzw. 2-Stellung (II bzw. III). Bemerkenswerterweise tritt der in 5-Stellung substituierte Kohlenwasserstoff (I) unter den Alkylierungsprodukten des Cyclopentadiens nicht oder jedenfalls nicht in merklicher Menge auf:





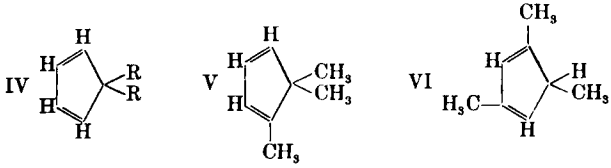


[1]) I. Mitt. vgl. Alder u. Holzrichter, A. 524, 145 (1936).

[2]) A. 524, 145 (1936)

Diese Erfahrungen machten es von vornherein wenig wahrscheinlich, daß es bei der Einführung eines zweiten Substituenten in den Cyclopentadienkern gelingen werde, diesen an das gleiche C-Atom zu dirigieren, an dem der erste sitzt. Gerade diese Gruppe von geminal in 5,5-Stellung dialkylierten Cyclopentadienen (IV) aber besitzt wegen ihrer Beziehungen zur Campherreihe ein hervorragendes Interesse. Von ihrem Verhalten bei der Dien-synthese und den Umsetzungen der hierbei zu erwartenden Addukte sind, wie bereits früher hervorgehoben worden ist[1]) und wie später noch zu zeigen sein wird, wichtige Aufschlüsse über das sterische Verhalten der ganzen Klasse und über die Konfiguration ihrer hervorragendsten Vertreter zu erwarten.

Das idealste Objekt für solche Untersuchungen stellt das bislang noch unbekannte 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (V) vor, über dessen Darstellung wir im folgenden berichten:



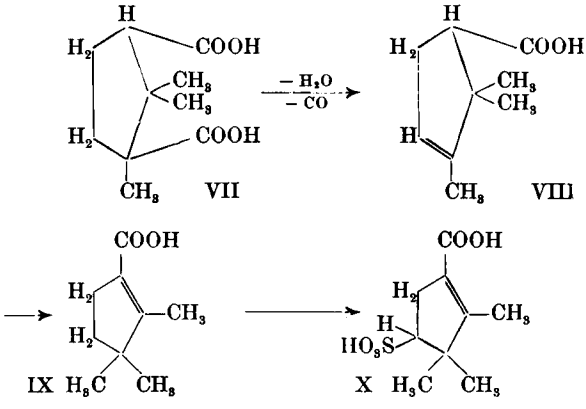
Da diese Verbindung durch Methylierung vom Cyclopentadien aus kaum erreicht werden konnte, an ihrer Stelle viel mehr Trimethyl-cyclopentadiene vom Typus VI zu erwarten waren, deren Methylgruppen über den ganzen Kern verteilt sind, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen, der von geeigneten Abbauprodukten des Camphers ausgeht. Solche verhältnismäßig leicht zugänglichen Verbindungen sind die α- und β-Camphylsäuren, die sich aus der „Sulfo-camphylsäure" durch Einwirkung von Alkali bilden.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Camphersäure ist im Verlauf von nunmehr fast 100 Jahren von zahlreichen Bearbeitern[2])

[1]) Alder u. Stein, A. **525**, 230 ff. (1936).

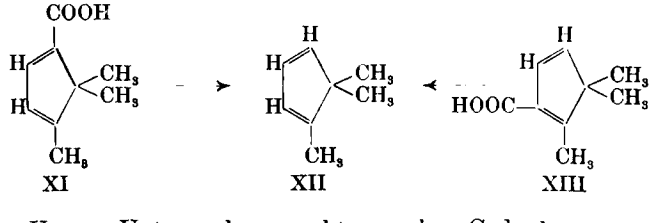
[2]) Walter, A. ch. (III) **9**, 177 (1843); Kachler, A. **169**, 179 (1873); Damsky, B. **20**, 2959 (1887); Koenigs u. Hoerlin, B. **26**, 812, 2045 (1893); Koenigs u. Meyer, B. **27**, 3466 (1894); W. H. Perkin, Soc. **1898**, 799; **1903**, 835.

studiert worden. Diese Untersuchungen haben erst kürzlich dadurch einen gewissen Abschluß erreicht, daß es Lewis und Simonsen[1]) gelang, die Konstitution der hierbei entstehenden „Sulfo-camphylsäure" sicherzustellen. Danach ist die „Sulfo-camphylsäure" als 4-Sulfo-2,3,3-trimethyl-Δ^1-cyclopenten-1-carbonsäure (X) anzusprechen. Ihre Entstehung aus Camphersäure (VII) vollzieht sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser und verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufen der α-Campholyt- (VIII) bzw. der Isolauronolsäure (IX):



Wie bereits seit langem bekannt ist[2]), geht die Sulfocamphylsäure (X) in der Alkalischmelze unter Abspaltung der Elemente der schwefligen Säure in ein Gemisch von 2 ungesättigten Säuren, in α- und β-Camphylsäure, über.

Ihre Konstitutionen (XI) und (XIII), die sie als Derivate des Cyclopentadiens erscheinen lassen, sind erst kürzlich von Lewis und Simonsen[3]) festgelegt worden.



Unsere Untersuchung geht von dem Gedanken aus, daß sowohl die α- als auch die β-Camphylsäure bei schonender

[1]) Soc. **1937**, 458.
[2]) W. H. Perkin, a. a. O.
[3]) Soc. **1936**, 735.

Decarboxylierung das gesuchte 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (XII) liefern müssen.

Bevor wir auf die Decarboxylierung der beiden Säuren zu sprechen kommen, seien einige Bemerkungen vorausgeschickt, die das bisher bekannte Beobachtungsmaterial über die α- und β-Camphylsäuren ergänzen.

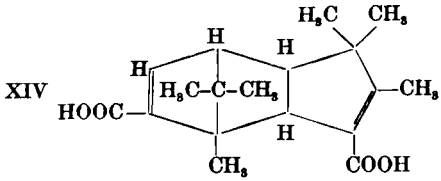
I. α- und β-Camphylsäure.

Die Konstitutionen (XI) bzw. (XIII) der Säuren können durch die Untersuchung von Lewis und Simonsen[1]) als gesichert gelten. Für die β-Säure (XIII) werden wir in der folgenden Mitteilung noch einen neuen Konstitutionsbeweis erbringen. Darüber hinaus muß auch die später erfolgende Ableitung der Konstitution des aus beiden Säuren durch Decarboxylierung erhaltenen 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 (XII) als wichtiges Argument für die Richtigkeit der Strukturen XI bzw. XIII für die α- bzw. β-Camphylsäure gewertet werden.

Von den beiden Säuren ist nach den Angaben der Literatur die α-Form wesentlich leichter rein zu erhalten als das β-Isomere. Dies ist nicht allein in der geringeren Löslichkeit des α-Isomeren begründet, sondern vor allem auch dem Umstand zuzuschreiben, daß bei der Darstellung der Säuren ein wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht rein zu gewinnendes Dimeres der Camphylsäure anfällt. Nach Art der dimeren Cyclopentadiene zerfällt auch diese Säure bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in ein Monomeres, die α-Camphylsäure. Auf Grund dieser Beobachtung hat W. H. Perkin das Dimere als Di-α-camphylsäure angesprochen[2]).

Diese Annahme trifft indessen nicht zu. Vielmehr hat sich gezeigt, daß die schonende, i. V. durchgeführte Depolymerisation des *Methylesters* der dimeren Säure den reinen β-Camphylsäure-methylester ergibt. Nach diesen Erfahrungen muß die dimere Camphylsäure als Di-β-camphylsäure (XIV) angesehen werden.

[1]) a. a. O. [2]) Soc. **1903**, 862ff.

XIV 

Diese Auffassung konnte dadurch gestützt werden, daß eine in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Maleinsäureanhydrid als Abfangmittel ausgeführte Depolymerisation glatt das später[1]) noch zu beschreibende Addukt des β-Camphylsäure-methylesters ergab.

Man hat es nach diesen Beobachtungen ganz in der Hand, durch Wahl der Bedingungen von der dimeren β-Camphylsäure aus entweder bei möglichst schonendem Vorgehen durch Vakuumdestillation ihres Esters die bislang schwer zugängliche β-Camphylsäure (XII) zu gewinnen oder durch Depolymerisation der freien Säure unter Normaldruck zum α-Isomeren (XI) zu gelangen.

Das Gleiche gilt auch für die Aufarbeitung der freien monomeren Säuren. Auf die stark wechselnde Zusammensetzung der Camphylsäure-gemische haben schon Lewis und Simonsen[2]) hingewiesen, die eine Anreicherung der α-Form mit der Erhöhung der Destillationstemperatur feststellten. Wir möchten diese Angaben dahin ergänzen, daß eine besonders vorsichtige Aufarbeitung der rohen Säuren zu Präparaten führt, in denen die β-Form so stark angereichert ist, daß man sie — entgegen den älteren Angaben[3]) — durch wiederholtes Umkrystallisieren rein und frei vom α-Isomeren erhalten kann.

Wie es die Struktur der Sulfo-camphylsäure (X) erwarten läßt, stellt die β-Camphylsäure (XII) also das Primärprodukt der H_2SO_3-Abspaltung vor. Das α-Isomere verdankt seine Entstehung einer sekundär erfolgenden Isomerisation.

---

[1]) Vgl. die zweite der beiden folgenden Abhandlungen.

[2]) Soc. **1936**, 734.

[3]) W. H. Perkin, Soc. **1903**, 848; Lewis u. Simonsen, Soc. **1936**, 734.

II. Die Decarboxylierung der Camphylsäuren.

a) *Das Trimethyl-cyclopentadien von Damsky.*

Schon in der älteren Literatur, längst bevor die Konstitution der Camphylsäuren erkannt war, finden sich Versuche, die ihre Decarboxylierung zum Ziele haben. Durch trockene Destillation der Ca-camphylate in Gegenwart von Natronkalk erhielt Damsky[1]) einen Kohlenwasserstoff C_8H_{12}, den man heute, nachdem die Konstitution der α- und β-Camphylsäure gesichert ist, als 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (XII) anzusprechen geneigt sein könnte. Dabei wäre vorausgesetzt, daß die Decarboxylierung sowohl unter der Erhaltung des Ringskelettes als auch der Anordnung der Methylgruppen vor sich geht. Um diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir den Kohlenwasserstoff von Damsky hergestellt und etwas eingehender untersucht.

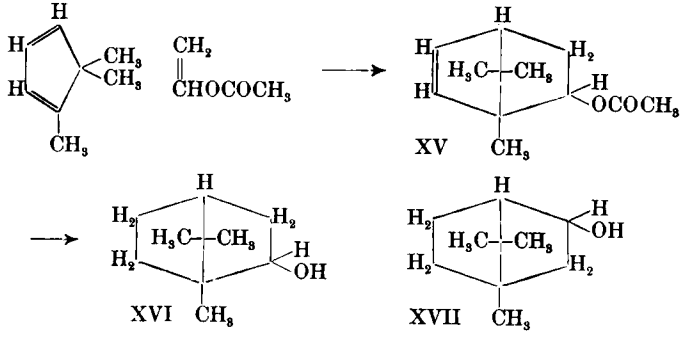
Wir konnten die Angaben von Damsky über die Bildung und die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes bestätigen. Um ihn auf seine Einheitlichkeit hin zu prüfen, wurde er an Maleinsäure-anhydrid addiert. Dabei entsteht in lebhafter Reaktion ein wohldefiniertes Addukt, das in der zweiten der beiden nachfolgenden Untersuchungen näher beschrieben werden soll. Hier begnügen wir uns mit der Feststellung, daß dieses Addukt das einzige Umsetzungsprodukt des Kohlenwasserstoffes mit Maleinsäure-anhydrid vorstellt und daß es in guter Ausbeute aus dem Kohlenwasserstoff entsteht. Aus diesen Beobachtungen darf auf die Einheitlichkeit des Präparates von Damsky geschlossen werden.

Den Nachweis dafür, daß der Kohlenwasserstoff ein Derivat des Cyclopentadiens vorstellt, haben wir mit Hilfe der seinerzeit von Alder und Rickert[2]) angegebenen Methode durch Behandlung mit Acetylen-dicarbonsäureester in der Hitze erbringen können. Auch das später zu beschreibende Verhalten seiner Additionsverbindung mit Maleinsäure-anhydrid läßt an seiner Fünfring-struktur keinen

[1]) B. 20, 2966 (1887). [2]) A. 524, 180 (1936).

Zweifel. Die Decarboxylierung der α- und β-Camphylsäure verläuft also unter Erhaltung des Fünfring-systemes.

Die zweite zu klärende Frage ist die, ob der Vorgang auch ohne Veränderung in der Stellung der drei Methylgruppen vor sich geht. Diese Frage ist, wie aus den folgenden Beobachtungen hervorgeht, zu verneinen. Die Addition des Kohlenwasserstoffes von Damsky an Vinylacetat, die Hydrierung und die Verseifung des Adduktes mußte für den Fall, daß die Methylgruppen noch die gleiche 1,5,5-Stellung einnehmen wie in den Camphylsäuren, in die Reihe des Borneols (XVI) oder Epi-borneols (XVII) führen:



Das trifft jedoch sicher nicht zu. Vielmehr entsteht bei diesen Übergängen aus dem Kohlenwasserstoff von Damsky ein Alkohol, der mit Borneol bzw. Epi-borneol zwar isomer, aber mit keinem von beiden identisch ist. Auch eine Identität mit deren diastereomeren Formen Iso-borneol und Epi-isoborneol scheidet aus, da der neue Alkohol bei der Oxydation weder Campher noch Epi-campher, sondern ein neues Keton lieferte.

Aus diesem Verhalten darf der Schluß gezogen werden, daß *die Decarboxylierung der α- und β-Camphylsäuren unter den von Damsky angegebenen Bedingungen unter Wanderung von Methylgruppen vor sich geht.* Wie diese Wanderung erfolgt, ob dabei insbesondere eine Trennung der beiden geminalen Methylgruppen stattfindet, darüber würde eine Ortsbestimmung für die Methylgruppen in dem Kohlenwasserstoff Aufschluß geben. Eine solche Ortsbestimmung

könnte an dem ausgezeichnet definierten Addukt des Kohlenwasserstoffes mit Maleinsäure-anhydrid in ähnlicher Weise durchgeführt werden, wie sie vor einiger Zeit von Alder und Holzrichter[1]) für die Benzyl-cyclopentadiene gegeben worden ist.

Wir haben von der Durchführung dieser Aufgabe vorerst Abstand genommen und uns damit begnügt festzustellen, daß die von Damsky benutzten Methoden für eine Darstellung des gesuchten 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 (XII) nicht ausreichen. Um dieses Ziel zu erreichen, mußten schonendere Verfahren angewandt werden.

b) *Darstellung des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3* (XII).

Auf der Suche nach solchen milderen Verfahren stießen wir in der neueren Literatur auf einige Fälle, in denen sowohl bei einfachen Olefinen[2]) als auch bei empfindlichen Furan-carbonsäuren[3]) eine sehr glatte Decarboxylierung durch Erhitzen der Säuren in Chinolin bei Gegenwart eines „Cu-chromit"-katalysators[4]) erzielt worden ist.

Die Übertragung dieser Methode auf die α- und β-Camphylsäure hatte den gewünschten Erfolg. Aus beiden Säuren konnte *unter Vermeidung einer Isomerisation* in glatter Reaktion Kohlendioxyd abgespalten und das 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 erhalten werden. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes wurde auf mehreren Wegen sichergestellt.

Da diese Umsetzungen sowohl für den Ausbau der Dien-synthese als auch für die Kenntnis der Camphergruppe von Bedeutung sind, sollen sie in den folgenden Untersuchungen abgehandelt werden, zusammen mit den analogen Umsetzungen der α- und β-Camphylsäure sowie des Kohlenwasserstoffes von Damsky.

---

[1]) A. **524**, 145 (1936).

[2]) Sherill u. Matlack, Am. **59**, 2135 (1937).

[3]) Reichstein, Grüßner u. Zschokke, Helv. **15**, 1066 (1932); Rinkes, R. **57**, 392 (1938).

[4]) Adkins u. Connor, Am. **53**, 1092 (1931).

Beschreibung der Versuche.

I. α- und β-Camphylsäure (XI) und (XIII).

Die Darstellung dieser Säuren erfolgte in Anlehnung an die Versuche von Perkin[1]).

Alkalischmelze der Sulfo-camphylsäure (X).

50 g Sulfo-camphylsäure[2]) werden in wenig Wasser gelöst und in einen Nickeltiegel gebracht. Darauf versetzt man die Lösung mit 130 bis 150 g festem Ätznatron. Da bei der Neutralisation die Lösung unter starkem Aufschäumen ins Sieden gerät, trägt man das Ätznatron zunächst in kleinen Anteilen ein, bis kein Aufschäumen mehr eintritt; der Rest kann dann auf einmal zugegeben werden. Der Tiegel wird nun in einem Ölbad nicht zu langsam erhitzt. Die Schmelze muß dabei ständig gerührt werden und soll eine Temperatur von 210—215° tunlichst nicht überschreiten. Man hält so lange bei dieser Temperatur, bis kein Wasserdampf mehr entweicht und der anfangs stark schaumige Tiegelinhalt zusammensinkt und zu erstarren beginnt. Bei diesem Zeitpunkt wird der Tiegel aus dem Ölbad genommen und der Inhalt, solange er noch plastisch ist, aus ihm entfernt. Man löst darauf den Schmelzkuchen in heißem Wasser und säuert die Lösung nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure an. Die harzig anfallenden Camphylsäuren werden mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben sie als mehr oder weniger braun gefärbtes Öl zurück.

Di-β-camphylsäure. Dieses Öl wird mit etwas Eisessig versetzt. Bereits beim Abkühlen setzt freiwillig oder nach kurzem Anreiben eine Krystallisation ein, die beim Stehen über Nacht vollständig wird. Die farblose Krystallmasse wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die 1 Mol Krystall-eisessig enthaltende Säure[3]) zeigt den Schmelzpunkt von 234°. Es handelt sich, wie weiter unten dargetan wird, um das Dimere der β-Camphylsäure, im folgenden als Di-β-camphylsäure bezeichnet, und nicht, wie von Perkin[3]) angenommen, um das Dimere der α-Camphylsäure.

5,621 mg Subst.: 13,57 mg CO_2, 3,88 mg H_2O.

$C_{18}H_{24}O_4 . CH_3COOH$ (364)	Ber.	C 65,9	H 7,7
	Gef.	„ 65,8	„ 7,7.

[1]) Soc. **1903**, 847.

[2]) Kachler, A. **169**, 179 (1873); Königs u. Hoerlin, B. **26**, 812 (1892); W. H. Perkin, Soc. **1898**, 798, 820; **1903**, 835.

[3]) Perkin, Soc. **1903**, 862.

β- und α-Camphylsäure (XIII) und (XI).

Die aus mehreren Ansätzen erhaltenen Eisessigmutterlaugen werden vereinigt und der Destillation i. V. unterworfen. Nach dem Verjagen des Eisessig geht dann nach einem kleinen Vorlauf bei 130—140°/12 mm die β-Camphylsäure als farbloses, teilweise sublimierendes Öl über, das in der Vorlage zu einer rein weißen Krystallmasse erstarrt. Mit der Luft in Berührung gebracht, färbt sich diese rasch braun, was auf geringe Mengen einer offenbar leicht oxydablen Verunreinigung zurückzuführen ist. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methanol kann die β-Camphylsäure in wohlausgebildeten großen Krystallen vom Schmelzp. 106° erhalten werden.

4,929 mg Subst.: 12,83 mg CO_2, 3,48 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_2$ (152) Ber. C 71,1 H 7,9 Gef. C 71,0 H 7,9.

Wird die Destillation der Eisessigmutterlaugen unter einem höheren Druck, bei etwa 170—200 mm vorgenommen, so erhält man beim Umkrystallisieren des Destillationsproduktes aus Methanol zunächst eine Spitzenfraktion von α-Camphylsäure. Diese tritt in um so größerer Menge auf, bei je höherem Druck destilliert wird und bildet schließlich das alleinige Destillationsprodukt, wenn man die Destillation bei Atmosphärendruck vornimmt. Die α-Camphylsäure ist also ein Umwandlungsprodukt der β-Camphylsäure.

Hat man zur Alkalischmelze eine mit Camphersäure verunreinigte Sulfo-camphylsäure verwandt, so ist die Hauptfraktion der monomeren Camphylsäuren durch etwas Camphersäure-anhydrid (Schmelzp. 220°) verunreinigt. Dieses Anhydrid tritt besonders dann hervor, wenn bei Atmosphärendruck destilliert und die obere Temperaturgrenze der Hauptfraktion erhöht wird. Es ist auch, in geringen Anteilen der α-Camphylsäure beigemengt, für den bisweilen unscharfen Schmelzpunkt (Schmelzp. 148—150°) der letzteren verantwortlich zu machen.

II. Di-β-camphylsäure (XIV).

1. *Depolymerisation der Di-β-camphylsäure zur α-Camphylsäure* (XI).

Wird die Di-β-camphylsäure der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, so erhält man nach dem Abdestillieren des Eisessigs bei langsam geführter Destillation als alleiniges Destillationsprodukt die α-Camphylsäure.

Durch Umkrystallisieren aus Methanol kann sie in wunderschönen, durchsichtigen derben Platten erhalten werden, die bei 152° schmelzen.

2. *Di-β-camphylsäure-dimethylester.* Durch Behandlung mit einer ätherischen Diazomethanlösung läßt sich die oben beschriebene Di-β-camphylsäure in ihren Dimethylester überführen. Der Ester ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln spielend leicht löslich. Unter Zuhilfenahme einer Kältemischung kann er aus Petroläther ziemlich glatt in wohlausgebildeten Drusen erhalten werden, die bei 64° schmelzen.

4.366 mg Subst.: 11,59 mg CO_2, 3,31 mg H_2O. — 3,432 mg Subst.: 4,81 mg AgJ.

$C_{20}H_{28}O_4$ (332)	Ber.	C 72,3	H 8,4	OCH_3	18,7
	Gef.	„ 72,4	„ 8,5	„	18,5.

3. *Depolymerisation des Di-β-camphylsäure-dimethylesters zum β-Camphylsäure-methylester.*

Wird der Dimethylester der Di-β-camphylsäure unter einem Druck von 350 mm und bei einer Badtemperatur von 220—230° langsam destilliert, so erhält man als einzige Fraktion in einem Siedebereich von 170—172° ein farbloses, esterartig riechendes Öl. Dieses Öl wird nun ein zweites Mal bei 12—13 mm destilliert und zeigt den Siedepunkt von 83—85° des β-Camphylsäure-methylesters, wie man ihn auch aus der freien Säure mit Diazomethan erhält.

Da der α-Camphylsäure-methylester ebenfalls in diesem Temperaturbereich siedet, wurde zur Identifizierung des Depolymerisationsproduktes eine Probe davon an Maleinsäure-anhydrid addiert. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Additionsprodukt erwies sich mit dem in der übernächsten Abhandlung beschriebenen Addukt von β-Camphylsäure-methylester und Maleinsäure-anhydrid durch Schmelzpunkt (132—133°) und Mischprobe als identisch. Das alleinige Depolymerisationsprodukt des Di-β-camphylsäure-methylesters unter den angegebenen Bedingungen ist also der β-Camphylsäure-methylester.

4. *Depolymerisation des Di-β-camphylsäure-dimethylesters in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid.*

Um zu zeigen, daß bei der Depolymerisation des Di-β-camphylsäure-dimethylesters der β-Camphylsäure-methylester das primäre Depolymerisationsprodukt vorstellt und nicht etwa durch Umlagerung des Esters der α-Camphylsäure entstanden ist, wurde die Depolymerisation bei Anwesenheit von Maleinsäure-anhydrid durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden 3 g dimerer Ester mit 3 g Maleinsäure-anhydrid in 10 g Benzol als Lösungsmittel im Rohr 15 Stunden auf 220° erhitzt. Bei der Aufarbeitung des Rohrinhaltes konnte in quantitativer

Ausbeute als einziges Additionsprodukt das Addukt von β-Camphylsäure-methylester an Maleinsäure-anhydrid vom Schmelzp. 132—133° erhalten werden.

III. Decarboxylierung der β- und α-Camphylsäure.

a) *Durch trockne Destillation des Ca-salzes nach Damsky*[1]).

Für diese Umsetzung wurde das rohe Gemisch der beiden Camphylsäuren verwendet. die Säuren werden fein gepulvert, im Wasser suspendiert und mit einem Überschuß von gefälltem Calcium-carbonat versetzt. Beim Kochen dieser Mischung gehen die Ca-salze der Camphylsäuren langsam in Lösung. Nach etwa 1 Stunde filtriert man diese Lösung von etwas unverändertem Ca-carbonat ab und dampft sie in einer offenen Schale auf dem Wasserbade zur Trockne ein.

Die trockenen Ca-camphylate werden nun mit der 8-fachen Menge Natronkalk vermischt und in Portionen zu 40 g (bezogen auf das Gemisch) aus einem Quarzkolben destilliert. Dabei geht neben etwas Wasser der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} über. Mehrere Portionen des rohen Destillates werden vereinigt, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich 2-mal aus einem Kolben mit hohem Ansatz fraktioniert destilliert. Man fängt zweckmäßig zunächst die bis 145° siedende Hauptmenge auf und trennt hieraus durch wiederholte Destillation die Fraktion von 133—135° ab, die aus dem von Damsky[2]) beschriebenen Kohlenwasserstoff C_8H_{12} besteht.

Der fast farblose Kohlenwasserstoff neigt sehr zur Polymerisation und wurde daher möglichst rasch weiterverarbeitet (vgl. seine in den beiden folgenden Abhandlungen beschriebenen Dien-synthesen mit Vinylacetat, Maleinsäure-anhydrid und Acetylen-dicarbonsäureester).

b) *Durch Erhitzen mit Cu-chromit in Chinolin.*

1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (XII).

Zur Decarboxylierung dient ein 100 ccm Claisenkolben, der zur Einführung eines Gaseinleitungsrohres mit einem dritten seitlich angebrachten Ansatz versehen war. Durch den Kolbenhals wird unter Anwendung eines Quecksilberverschlusses zur mechanischen Turbinierung des Kolbeninhaltes ein Rührer eingeführt. Am Gasableitungsrohr ist ein kleiner Wasserkühler und ein 30 ccm fassendes Fraktionierkölbchen als Vorlage angebracht.

Diese Apparatur wird mit 25 g β-Camphylsäure, 60 ccm frisch destilliertem Chinolin und 2 g Cu-chromit-Katalysator[3])

---

[1]) Damsky, B. 20, 2966 (1887)

[2]) B. 20, 2966 (1887).

[3]) Am. Soc. 54, 1138 (1932).

(37 KAF.) beschickt und in einem Ölbade langsam bis zur Siedetemperatur des Chinolins auf 235—240° erhitzt. Dabei wird ständig gerührt und ein mäßiger, trockner Stickstoffstrom durch die Chinolinlösung geleitet. Die Decarboxylierung setzt unter diesen Bedingungen recht lebhaft ein, was an der CO_2-Abspaltung und dem abdestillierenden Kohlenwasserstoff zu erkennen ist. Dieser wird bereits im Wasserkühler größtenteils kondensiert, restlos jedoch erst in der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage zurückgehalten. Nach jeweils 2 Stunden werden 2 g Katalysator nachgegeben. Nach etwa 8 Stunden ist die Decarboxylierung beendet. Es hat sich in dieser Zeit neben einigen Wassertropfen eine leicht bewegliche, gelblich gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage abgeschieden. Sie wird zur Entfernung von Spuren mitgerissenem Chinolin mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Calcium-chlorid getrocknet. Die Menge des so behandelten rohen Kohlenwasserstoffs beträgt 13 g, was einer Ausbeute von 73 Proc. d. Th. entspricht.

Zur weiteren Reinigung wird das 1,5,5-Trimethylcyclopentadien-1,3 unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei geht der Kohlenwasserstoff ohne Vorlauf als vollkommen farblose, stark lichtbrechende, charakteristisch riechende Flüssigkeit von 99—105° über (12 g). Ein geringer, etwa 1 g betragender Destillationsrückstand wurde nicht näher untersucht. Der Kohlenwasserstoff neigt offenbar nur wenig zur Dimerisation, da er nach 24-stündigem Aufbewahren im Eisschrank bei erneuter Destillation kaum Anzeichen einer Veränderung zeigte.

Die α-Camphylsäure verhält sich bei der Decarboxylierung wie das β-Isomere. Ein Unterschied in der Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung konnte nicht beobachtet werden.

Zur Kenntnis der Dien-synthese. XII.

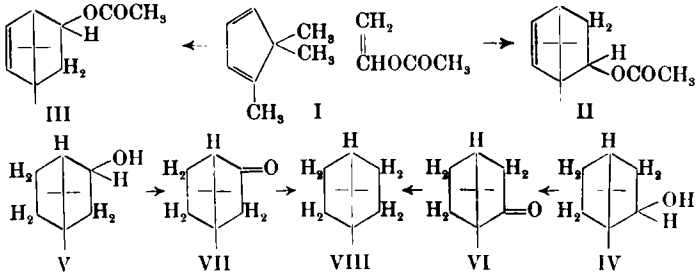
Aufbau der Campher- und Epi-campher-gruppe durch Dien-synthese. Dien-synthesen des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 und der β-Camphylsäure mit Vinylacetat;

von *Kurt Alder* und *Erwin Windemuth*.

I. Die Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 an Vinylacetat.

Durch die in den beiden vorangehenden Untersuchungen niedergelegten Ergebnisse ist die Voraussetzung geschaffen für einen direkten[1]) Aufbau der Campher- bzw. Epi-campher-gruppe auf dem Wege der Dien-synthese.

Die Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (I) an Vinylacetat führt in glatter Reaktion zu einem Gemisch der Acetate des Dehydro-borneols (II) und Dehydro-epi-borneols (III). Dieser Additionsverlauf folgt aus der Tatsache, daß das Addukt bei der Hydrierung und Verseifung ein Gemisch zweier Alkohole ergab, deren Trennung über ihre 3,5-Dinitrobenzoate weitgehend durchgeführt werden konnte. Auf diese Weise gelangten wir zu den 3,5-Dinitrobenzoesäure-estern des d,l-Borneols und d,l-Epi-borneols, die bei der Verseifung die freien Alkohole (IV) und (V) ergaben.



[1]) Über einen indirekten Weg, der auf der Dien-synthese beruht und über die Etappen: Norcampher, Camphenilon, Methylcamphenilol, Camphen, Isoborneol zur Camphergruppe führt, vgl. Diels u. Alder, A. 470, 62 (1929).

Die Oxydation der beiden Alkohole mit Chromsäure führte in bekannter Weise zu ihren Ketonen d,l-Campher (VI) und d,l-Epicampher (VII), die schließlich beide über ihre Semicarbazone nach der Methode von Wolff-Kishner zum Camphan (VIII) reduziert wurden.

Aus diesen Beobachtungen folgt nicht allein die Addition der beiden Komponenten nach dem Schema der Dien-synthese, sondern sie stellen auch den einfachsten Beweis für die Konstitution des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 (I) vor.

Die bisher bei der Trennung der beiden Addukte erzielten Ergebnisse sprechen dafür, daß der in die Epi-reihe führende Vorgang etwas schneller verläuft als die Entstehung des Borneol-typus, da der Anteil des Epi-isomeren in dem Adduktgemisch überwiegt.

Was darüber hinaus die Konfiguration der beiden Isomeren angeht, so lassen sich bis jetzt hierüber die folgenden Aussagen machen: Die reinsten Spitzenfraktionen des am schwersten löslichen Bornyl-3,5-dinitrobenzoates zeigen den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 155°, und auch die weniger reinen Anteile schmelzen noch oberhalb 148°. Diese Präparate konnten bislang in einer Ausbeute von 31,6 Proc. aus der Gesamtmenge der 3,5-Dinitrobenzoate herausgearbeitet werden. In ihnen ist kaum etwas vom 3,5-Dinitrobenzoat des d,l-Isoborneols enthalten, für das die Literatur[1]) einen Schmelzpunkt von 131° angibt.

In der Reihe des d,l-Epi-borneols liegen die Verhältnisse analog. Die von uns isolierten 3,5-Dinitrobenzoate schmelzen bei 105—106° und dürften konfigurativ dem Borneol-typus entsprechen. Das aus unserem 3,5-Dinitrobenzoat durch Verseifung gewonnene d,l-Epi-borneol schmilzt bei 175—176°. Ein Vergleich der Schmelzpunkte von 3,5-Dinitrobenzoat und Alkohol mit den Angaben der Literatur bleibt unsicher, da bislang nur die aktiven Formen in sterisch einheitlicher Form dargestellt und näher beschrieben

[1]) Nach M. Lipp und E. Bund schmilzt das 3,5-Dinitrobenzoat des d,l-Borneols bei 152°, dasjenige des aktiven Borneols bei 155° [vgl. Richter-Anschütz Bd. II$_1$, S. 284—285 (1935); J. pr. (2) **131**, 44—45 (1931)].

worden sind. Nach M. Lipp und E. Bund[1]) schmilzt das (+)-Epiborneol bei 177° und dessen 3,5-Dinitrobenzoat bei 103°, während die entsprechenden Angaben für das (+)-Epi-iso-borneol und dessen 3,5-Dinitrobenzoat 194,5° bzw. 120° lauten.

Da erfahrungsgemäß beim Borneol und Isoborneol und deren 3,5-Dinitro-benzoaten die Schmelzpunkte der d,l- und der aktiven Formen dicht beieinander liegen, dürfte das gleiche auch für die Alkohole der Epi-reihe zu erwarten sein, so daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß unser aus 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 und Vinylacetat erhaltener Alkohol tatsächlich als d,l-Epi-borneol und nicht als d,l-Epi-*iso*-borneol anzusprechen ist.

Ob neben den beiden Hauptprodukten d,l-Borneol und d,l-Epi-borneol bei der Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 an Vinylacetat in kleiner Menge auch die entsprechenden Iso-formen entstehen, möchten wir so lange dahingestellt sein lassen, bis es mit größeren Materialeinsätzen gelingt, die Trennung der Alkohole über ihre 3,5-Dinitrobenzoate und erforderlichenfalls auch über andere geeignete Derivate noch vollständiger zu gestalten, als es bisher möglich war[2]).

Die restlose Sicherstellung auch der stereochemischen Seite der Addition ist eine überaus lohnende Aufgabe, da sie es uns ermöglicht, das alte Konfigurationsproblem der Campheralkohole mit neuen Mitteln erfolgversprechend in Angriff zu nehmen[3]).

II. Die Addition des Trimethyl-cyclopentadiens von Damsky an Vinylacetat.

Wie aus den Ausführungen der vorangehenden Untersuchung und des vorangehenden Absatzes hervorgeht, liefert die milde Decarboxylierung der α- und β-Camphylsäure

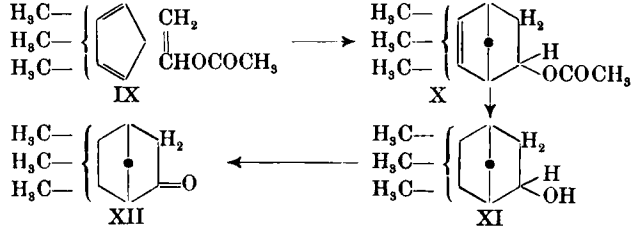
[1]) J. pr. (2) **131**, 44—45 (1931); B. **68**, 253 (1935).

[2]) Über eine noch nicht einheitliche Zwischenfraktion, die etwa 26 Proc. des gesamten 3,5-Dinitrobenzoatgemisches ausmacht, vgl. den Versuchsteil.

[3]) Vgl. die folgende Abhandlung.

das erwartete 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (I). Der auf weniger schonendem Wege durch Erhitzen der Ca-Camphylate mit Natronkalk schon vor längerer Zeit von Damsky[1]) erhaltene Kohlenwasserstoff C_8H_{12} stellt ein Isomeres (IX) von unserem Kohlenwasserstoff vor, bei dem die Lage der Methylgruppen noch unbestimmt ist.

Als Cyclopentadien-derivat läßt es sich an Vinylacetat anlagern. Das Additionsprodukt (X) gibt bei der Hydrierung und nachfolgenden Verseifung einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (XI), der in seiner Zusammensetzung und auch in seinem Geruch dem Borneol bzw. Epi-borneol sehr ähnlich ist. Sein niedriger Schmelzpunkt von 98—99° schließt jedoch eine Identität mit den beiden genannten Alkoholen und mit deren Isoformen vollständig aus. Dementsprechend führt die Oxydation des neuen Alkohols mit Chromsäure auch zu einem vom Campher und Epicampher verschiedenen Keton (XII).



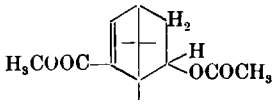
Über einige weitere Umsetzungen des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} von Damsky, aus denen seine Cyclopentadienstruktur hervorgeht, wird in der folgenden Untersuchung berichtet.

III. Die Addition von β-Camphylsäure an Vinylacetat.

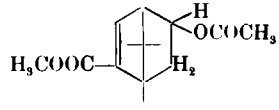
Da die Kombination der jetzt verhältnismäßig leicht zugänglichen β-Camphylsäure mit Vinylacetat in präparativer Hinsicht wertvolle Ergebnisse verspricht, haben wir auch die Dien-synthese mit diesen beiden Addenden ausgeführt. Zunächst leitete uns dabei der Wunsch, die Additionsfähigkeit der beiden Komponenten zu prüfen und den Verlauf der Anlagerung als Dien-synthese sicherzustellen.

[1]) B. **20**, 2966 (1887).

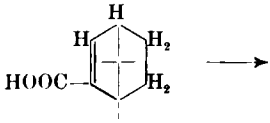
Es empfahl sich, die β-Camphylsäure als Methylester für diese Versuche zu verwenden. Wie die Anlagerung von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (I), so kann auch diejenige von β-Camphylsäure-methylester an Vinylacetat in doppelter Richtung unter Bildung zweier Addukte (XIII) und (XIV) verlaufen. Da für den Beweisgang eine Trennung der beiden Isomeren nicht erforderlich ist, haben wir hier auf ihre Isolierung verzichtet und sind sogleich wie folgt verfahren: Durch Umesterung wurde die Acetylgruppe verseift, anschließend die freigelegte OH-Gruppe zur Ketogruppe oxydiert und diese schließlich nach Wolff-Kishner zur CH_2-Gruppe reduziert. Die auf diese Weise erhaltene d,l-Bornylen-carbonsäure (XV) gibt bei der Oxydation die d,l-Camphersäure (XVI).



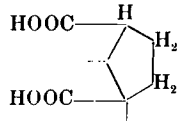
XIV



XIII

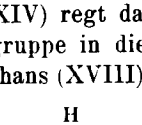


XV

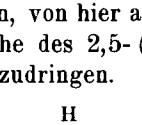


XVI

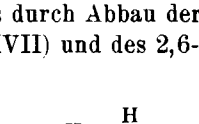
Durch diesen Übergang ist der Verlauf der Anlagerung sichergestellt. Die Struktur der entstehenden Addukte (XIII und XIV) regt dazu an, von hier aus durch Abbau der Carboxylgruppe in die Reihe des 2,5- (XVII) und des 2,6-Dioxocamphans (XVIII) vorzudringen.



XVII



XVIII



XIX

Versuche in dieser Richtung sind geplant.

Im experimentellen Teil ist noch über eine Beobachtung näher berichtet, die wir bei der Verseifung der Addukte XIII und XIV mit

Alkali gemacht haben. Dabei entsteht neben der erwarteten Oxycarbonsäure eine Verbindung, die sich gegen Diazomethan indifferent verhält und die, wie wir durch Phenylurethan-bildung festgestellt haben, noch eine freie Hydroxylgruppe besitzt. Nach ihrer Zusammensetzung liegt ein Oxy-lacton vor, für welches wir — vorbehaltlich einer späteren Prüfung — die Formulierung XIX vorschlagen.

Beschreibung der Versuche.

I. Addition des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 (I) an Vinylacetat.

1. *Dehydro-bornyl-* (II) *und Dehydro-epibornyl-acetat* (III).

Man erhitzt 12 g 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (Siedep.$_{760}$ 99—105°) mit 15 g Vinylacetat (Siedep.$_{760}$ 72°) im Rohr 20 Stunden auf 235—240°. Der schwach gelb gefärbte Rohrinhalt wird alsdann der Destillation i. V. unterworfen. Nach einem Vorlauf von unverändertem Vinylacetat (etwa 4 g) gehen die Addukte bei 92—94°/12 mm über. Sie stellen ein farbloses, nach Bornyl-acetat riechendes Öl dar. Ausbeute 19 g (88 Proc. d. Th.).

2. *Katalytische Hydrierung zum Bornyl- und d,l-Epibornyl-acetat.*

41,2 g der oben beschriebenen Addukte werden in Eisessiglösung mit Platin-dioxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme des Wassertoffs geht recht lebhaft vor sich und ist in 5 Stunden, nachdem die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist, beendet. Man filtriert alsdann vom Katalysator ab und entfernt den Eisessig durch Neutralisation mit einer Kaliumcarbonatlösung. Die hydrierten Addukte werden in Äther aufgenommen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nachdem der Äther unter Zuhilfenahme eines Dephlegmators abgedampft worden ist, destilliert man das zurückbleibende Öl i. V. Dabei gehen bei 98—101°/12 mm 40 g eines wasserklaren Öles über, das ein Gemisch von Bornyl- und Epibornyl-acetat vorstellt.

3. *Verseifung.* 40 g dieses Gemisches werden mit 100 g einer 20-proc. methylalkoholischen Kalilauge 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und dann das Gemisch der Alkohole mit Wasserdampf abgetrieben. Sie scheiden sich im Kühler als schneeweiße Masse ab und müssen von Zeit zu Zeit daraus entfernt werden. Nachdem alles abgetrieben ist, sättigt man das Destillat mit Kochsalz, äthert es wiederholt aus und trocknet es mit Natriumsulfat. Unter Anwendung eines Dephlegmators

werden alsdann Äther und Methanol weitgehendst abdestilliert. Die zurückbleibenden Alkohole erstarren zu einer kompakten Krystallmasse, die man im Vakuumexsiccator kurz mit Phosphor-pentoxyd als Trockenmittel von letzten Feuchtigkeitsspuren und Lösungsmittelresten befreit. Die so zur Umsetzung mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid vorbehandelten Alkohole schmelzen bei 183—184°. Ausbeute: 30,5 g (97,1 Proc. d. Th.).

4. *d,l-Bornyl- und d,l-Epibornyl-3,5-dinitrobenzoat.*

Die Überführung der eben beschriebenen Alkohole in die 3,5-Dinitro-benzoate wurde in Anlehnung an die Vorschrift von M. Bredt-Savelsberg und E. Bund [J. pr. (2) **181**, 44 (1931)] durchgeführt.

29,1 g Alkoholgemisch werden mit 50 g 3,5-Di-nitrobenzoyl-chlorid, 17,5 g Pyridin und 200 g Toluol als Lösungsmittel 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit nimmt dabei eine dunkelrotbraune Farbe an und setzt beim Abkühlen einen massiven Krystallregulus ab, der aus den 3,5-Dinitro-benzoaten und Pyridin-hydrochlorid besteht. Zur Entfernung von freiem Pyridin und von Pyridin-hydrochlorid wird die Lösung wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen. Dabei scheidet sich an der Phasengrenzfläche ein unansehnlich aussehender grauer Niederschlag ab, von dem abfiltriert wird.

Alsdann schüttelt man die Reaktionsflüssigkeit zur Entfernung von nicht umgesetztem 3,5-Dinitro-benzoylchlorid so lange mit verdünnter Natronlauge aus, bis diese sich nicht mehr rotbraun färbt. Man trocknet die Ätherlösung mit Calciumchlorid und verdampft schließlich das Lösungsmittel i. V. Auf diese Weise erhält man 62 g eines Gemisches der 3,5-Dinitro-benzoate von d,l-Borneol- und d,l-Epiborneol. (Ausbeute von 94,3 Proc. d. Th.)

Das Gemisch schmilzt unscharf in einem Intervall von 105—112°.

5. *Trennung der 3,5-Dinitrobenzoate von d,l-Borneol und d,l-Epiborneol.*

Zur Trennung in seine Bestandteile werden die soeben beschriebenen 62 g des Gemisches der 3,5-Dinitro-benzoate in warmem Acetonitril aufgenommen. Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich zunächst das schwerer lösliche d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoat in Form von dünnen Blättchen ab, die allmählich die gesamte Flüssigkeit anfüllen. Bei weiterem Erkalten gesellen sich hierzu die leichter löslichen weichen, verfilzten Krystallaggregate des Epi-bornyl-3,5-dinitrobenzoates. Beim Absaugen und Trocknen des Krystallgemisches erhält man 24,5 g eines zwar wesentlich höher als das Ausgangsgemisch, aber immer noch unscharf bei

132—135° schmelzenden Präparates. Erst nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Acetonitril werden hieraus 8 g (= 12 Proc. d. Th.) des bei 153—154° (Analysenpräparat 154—155°) schmelzenden d,l-Bornyl-3,5-dinitro-benzoats als Spitzenfraktion I erhalten.

5,460, 4,540 mg Subst.: 11,72, 9,75 mg CO_2, 2,71, 2,38 mg H_2O. — 3,723 mg Subst.: 0,259 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348)	Ber.	C 58,6		H 5,7		N 8,1
	Gef.	„ 58,6	58,6	„ 5,6	5,9	„ 8,0.

Sämtliche bisher angefallenen Mutterlaugen werden vereinigt und i. V. zur Trockne gebracht. Da das d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoat in Methanol schwer löslich ist, nimmt man nun den gesamten Rückstand in heißem Methanol auf. Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich wiederum ein Gemisch der beiden Formen ab, das nun jedoch den größten Teil des d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoats enthält. Diese Fraktion II, deren Menge nach dem Absaugen und Trocknen insgesamt 40,5 g (Schmelzintervall 115—120°) beträgt, wird für sich gesondert weiterbehandelt (vgl. unten).

Aus der Methanolmutterlauge erhält man durch wiederholtes Einengen i. V. und Umkrystallisieren der erhaltenen Abscheidungen insgesamt 10 g (= 16,1 Proc. d. Th.) des bei 105° schmelzenden d,l-Epibornyl-3,5-dinitrobenzoats (Fraktion III).

5,175, 4,496 mg Subst.: 11,12, 9,66 mg CO_2, 2,58, 2,26 mg H_2O. — 3,716 mg Subst.: 0,256 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ (348)	Ber.	C 58,6		H 5,7		N 8,1
	Gef.	„ 58,6	58,6	„ 5,7	5,6	„ 7,9.

Die letzten Mutterlaugen der Fraktion III enthalten noch 3,5 g (= 5,6 Proc. d. Th.) eines nicht mehr krystallisierenden Öles, dessen Verseifung jedoch die Zugehörigkeit auch dieses Restes zur Epireihe ergab.

Die oben beschriebene Fraktion II von 40,5 g wird wiederum aus Acetonitril umkrystallisiert. Dabei erhält man eine Spitzenfraktion vom Schmelzp. 152—153° (4 g = 6,5 Proc. d. Th.), die fast reines d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoat vorstellt. Zur Prüfung auf einen weiteren Gehalt an d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoat werden die Acetonitril-mutterlaugen i. V. zur Trockne gebracht und wieder aus Acetonitril fraktioniert. Dabei konnten noch insgesamt 2,7 g (= 4,4 Proc. d. Th.) eines bei 150°

schmelzenden, im wesentlichen noch der Bornyl-reihe angehörenden Präparats erhalten werden.

Die nunmehr beim Abdampfen des Acetonitrils i. V. verbleibenden Rückstände sind in Acetonitril sehr leicht löslich und werden daher zweckmäßig aus Alkohol unter Zusatz von etwas Essigester weiterfraktioniert. Es gelingt auf diese Weise, nach 5-maligem Umkrystallisieren der Spitzenfraktion noch 4,9 g (= 7,9 Proc.) eines — allerdings nicht mehr ganz einheitlichen — d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoats vom Schmelzp. 148—150° zu erhalten.

Die Bearbeitung der vereinigten Mutterlaugen ergaben 16,5 g (= 26,6 Proc.) einer unscharf bei 112—115° schmelzenden Zwischenfraktion. Aus den hierbei anfallenden Mutterlaugen konnten noch insgesamt 10,9 g (= 17,6 Proc. d. Th.) d,l-Epibornyl-3,5-dinitrobenzoat vom Schmelzp. 105° erhalten werden. 1,5 g (= 2,4 Proc. d. Th.) eines öligen zur Epi-reihe gehörigen Restes sind schließlich noch in den letzten Mutterlaugen enthalten.

Die Fraktionierung der Dinitro-benzoate bietet also insgesamt folgendes Bild:

1.	d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoat:	19,6 g = 31,6 Proc.
2.	d,l-Epi-bornyl-3,5-dinitrobenzoat:	25,9 „ = 41,8 „
3.	Zwischenfraktion (112—115°)	16,5 „ = 26,6 „

Die weiter unten mitgeteilte Verseifung und Oxydation der Zwischenfraktion III zeigt, worauf auch ihr Schmelzpunkt hindeutet, daß sie zum größten Teil der Epi-reihe angehört. Die Entstehung des Borneol-typus bei der Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 an Vinylacetat tritt also zugunsten der Bildung von Epi-verbindung etwas zurück.

Ob in der Zwischenfraktion auch die Iso-formen des Borneols und Epi-borneols enthalten sind — d,l-Isobornyl-3,5-dinitrobenzoat schmilzt bei 131°, (+)-Epi-isobornyl-3,5-dinitrobenzoat bei 120° — bleibt noch offen.

6. *Verseifung des d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoats.*

10 g der Spitzenfraktion vom Schmelzp. 152° werden mit 30 g einer 15-proc. methylalkoholischen Kalilauge 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser unterwirft man die Reaktionsflüssigkeit einer Wasserdampfdestillation. Dabei scheidet sich im Kühler das d,l-Borneol (IV) als rein weiße, feste Krystallmasse ab, die bei 202—203° schmilzt. Man sättigt das Destillat mit Kochsalz und äthert

es wiederholt aus. Nach dem Trocknen der Atherlösung mit Natriumsulfat und dem Verdampfen des Äthers unter Anwendung eines Dephlegmators erhält man einen kompakten Krystallkuchen von d,l-Borneol. Ausbeute quantitativ.

Eine Probe des Alkohols wird durch Abpressen auf Ton von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit und durch Sublimation gereinigt. Das so in wunderschönen Nadeln erhaltene d,l-Borneol schmilzt bei 204°[1]).

7. *Oxydation des d,l-Borneols* (IV) *zum d,l-Campher* (VI).

Man löst 3 g d,l-Borneol in 20 g Eisessig und läßt dazu unter Eiskühlung und ständigem Rühren tropfenweise eine Lösung von 1,5 g Chromsäure-anhydrid in 4 g Eisessig und 1 g Wasser zutropfen. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich dabei sofort grün. Wenn alles Oxydationsmittel zugegeben ist, entfernt man die Eiskühlung und läßt zur Vervollständigung der Oxydation einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Alsdann wird die Oxydationsflüssigkeit mit Wasser versetzt und hieraus der d,l-Campher mit Wasserdampf abgetrieben. Er scheidet sich dabei im Kühler als plastische Masse ab, die roh bereits bei 175—176° schmilzt.

In dem Destillat neutralisiert man zunächst die Essigsäure mit Kaliumcarbonat und nimmt dann den d,l-Campher in Äther auf. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt dieser als plastische Masse zurück, die in das Semicarbazon überführt wird. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das *d,l-Campher-semicarbazon* wohlausgebildete Nadeln, die rasch erhitzt bei 242° (unter Zers.) schmelzen[2]).

4,859, 5,010 mg Subst.: 11,24, 11,62 mg CO_2, 3,83, 4,07 mg H_2O. — 3,702 mg Subst.: 0,651 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$ (209)	Ber.	C 63,1	H 9,1	N 20,1
	Gef.	„ 63,1 63,2	„ 8,8 9,1	„ 20,1.

[1]) Nach neueren Literaturangaben schmilzt das d,l-Borneol bei 206—207°. (Soc. **1926**, 2770; **1934**, 711.)

[2]) Für das d,l-Campher-semicarbazon gibt Nametkin (C. **1916**, I, 884) einen Schmelzpunkt von 232—233° (unter Zers.) an.

8. *Camphan aus d,l-Campher.*

1 g d,l-Campher-semicarbazon erhitzt man in einer aus 0,5 g Natrium und 10 g Alkohol bereiteten Natrium-äthylatlösung im Rohr 20 Stunden auf 200—210°. Beim Verdünnen des Rohrinhaltes mit Wasser flockt der Kohlenwasserstoff aus. Er wird mit Wasserdampf direkt auf eine Nutsche getrieben, abgesaugt, kurz durch Abpressen auf Ton getrocknet und schließlich durch Sublimation über Natrium gereinigt. Das so erhaltene Camphan schmilzt bei 158—159° und gibt mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft (Schmelzp. 158°) keine Depression.

9. *Verseifung des d,l-Epi-bornyl-3,5-dinitrobenzoats; d,l-Epi-borneol, d,l-Epicampher, Camphan.*

Die Verseifung des d,l-Epi-bornyl-3,5-dinitrobenzoates und die weiteren Umsetzungen des d,l-Epi-borneols (V) zum d,l-Epi-campher (VII) und Camphan (VIII) werden in der gleichen Weise durchgeführt wie sie eben für die Bornyl-reihe beschrieben worden sind.

Es wurden 10 g d,l-Epi-bornyl-3,5-dinitrobenzoat vom Schmelzp. 104—105° verseift und daraus in quantitativer Ausbeute das d,l-Epi-borneol (V) erhalten, das nach der Sublimation bei 175—176° schmilzt.

Hieraus erhält man bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid den d,l-Epicampher, dessen Semicarbazon bei 235° (unter Zers.) schmilzt[1]).

4,931, 4,700 mg Subst.: 11,43, 10,91 mg CO_2, 4,07, 3,91 mg H_2O. — 3,271 mg Subst.: 0,573 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$ (209)	Ber.	C 63,1		H 9,1		N 20,1
	Gef.	„ 63,2	63,3	„ 9,2	9,3	„ 20,1.

Im Gemisch mit dem Semicarbazon des d,l-Camphers (vgl. oben Schmelzp. 242°) zeigt das Semicarbazon des d,l-Epi-camphers eine etwa 10—12° betragende Depression.

Bei der Umsetzung des Epi-campher-semicarbazons nach Wolff-Kishner erhält man einen Kohlenwasserstoff,

[1]) Das Semicarbazon des akt. Epicamphers schmilzt bei 236° (unter Zers.); vgl. z. B. Asahina u. Ishidate, B. **66**, 1916 (1933).

der sich durch Schmelzpunkt (158°) und Mischprobe als identisch erwies mit *Camphan.*

10. Verseifung der Zwischenfraktion vom Schmelzp. 112—115°.

Der aus der oben beschriebenen Zwischenfraktion vom Schmelzpunkt 112—115° durch Verseifung erhaltene Alkohol schmilzt bei 185 bis 186°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Borneol (Schmelzp. 204°) liegt bei 197—198°, der mit dem Epiborneol (Schmelzp. 175—176°) bei 182°.

Aus dem Alkohol wird durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid ein Keton erhalten, dessen Semicarbazon bei 228—229° (unter Zers.) schmilzt. Dieses gibt mit d,l-Campher-semicarbazon (Schmelzp. 242°) eine 5° betragende Depression. Im Gemisch mit d,l-Epicampher-semicarbazon (Schmelzp. 235°) liegt der Schmelzp. bei 233—234°.

Bei dem in der Zwischenfraktion vorliegenden Präparat handelt es sich also im wesentlichen um d,l-Epibornyl-3,5-dinitrobenzoat, während das d,l-Bornyl-3,5-dinitrobenzoat nur in untergeordneter Menge darin vorhanden ist.

II. Addition des Trimethyl-cyclopentadiens von Damsky an Vinylacetat.

Je 3 g nach Damsky gewonnenes Trimethyl-cyclopentadien werden mit je 3 g Vinylacetat 12 Stunden im Rohr auf 170—180° erhitzt.

Bei der Destillation zweier Rohrinhalte unter gewöhnlichem Druck werden 6 g eines klaren Öles vom Siedepunkt 203—212° erhalten, das man sofort in Eisessig mit einem Platindioxyd-Katalysator hydriert. Dabei wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff in kurzer Zeit aufgenommen.

Verseifung zum hydrierten Alkohol (XI).

Das hydrierte Acetat wird durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad verseift, ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der farblose, intensiv nach Borneol riechende, ölige Rückstand wird unter 760 mm Druck destilliert. Dabei geht der Alkohol zwischen 200—210° über und wird teilweise in der Vorlage fest. Man saugt die Krystalle ab und krystallisiert sie aus Petroläther um. Dabei erhält

man den Alkohol in Form von langen verfilzten Nadeln. Schmelzp. 98—99°.

4,634 mg Subst.: 13,24 mg CO_2, 4,93 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O$ (154) Ber. C 77,9 H 11,7 Gef. C 77,9 H 11,9.

Phenyl-urethan. Eine Probe des Alkohols wird mit Phenyl-isocyanat in das Phenyl-urethan überführt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 111—112° schmilzt.

4,396 mg Subst.: 12,01 mg CO_2, 3,22 mg H_2O. — 3,191 mg Subst.: 0,173 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{17}H_{28}O_2N$ (273) Ber. C 74,7 H 8,4 N 5,1
Gef. „ 74,5 „ 8,2 „ 6,2.

Die Schmelzpunkte des Alkohols und seines Phenylurethans lassen keinen Zweifel daran, daß eine Identität sowohl mit d,l-Borneol als auch mit d,l-Epi-borneol ausgeschlossen ist.

Oxydation zum Keton.

4 g Alkohol werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 4 g Kaliumbichromat in 60 ccm Wasser und 5,6 g konz. Schwefelsäure oxydiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert und das Destillat unter Zugabe von etwas Methanol mit essigsaurem Semicarbazid 2 Stunden lang gekocht. Beim Erkalten erhält man ein *Semicarbazon*, das nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 222° schmilzt.

5,124 mg Subst.: 11,87 mg CO_2, 4,17 mg H_2O. — 2,196 mg Subst.: 0,389 ccmN (22°, 748 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$ (209) Ber. C 63,1 H 9,1 N 20,1
Gef. „ 63,2 „ 9,1 „ 20,2.

Im Gemisch mit Campher-semicarbazon zeigt das neue Semicarbazon eine deutliche Depression des Schmelzpunktes.

III. Addition von β-Camphylsäure-methylester an Vinylacetat (XIII und XIV).

36 g β-Camphlysäure-methylester werden mit 36 g frisch destilliertem Vinylacetat 14 Stunden im Rohr auf 230° erhitzt. Nachdem man das überschüssige Vinylacetat unter gewöhnlichem Druck abdestilliert hat, erhält man bei 12 mm bis 142° einen 7 g betragenden Zwischenlauf und dann bei 142—146° das Addukt (XIII und XIV) aus den Komponenten als dickflüssiges, esterartig riechendes Öl. Ausbeute 46 g (84,2 Proc. d. Th.).

Umesterung und Oxydation.

23 g des Adduktes (XIII + XIV) werden mit 60 ccm einer 4-proc. methylalkoholischen Salzsäure $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Man destilliert dann am absteigenden Kühler das Methylacetat und den im Überschuß angewandten Methylalkohol weitgehendst ab und kocht den Rückstand abermals mit derselben Menge methylalkoholischer Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler. Nachdem die leicht flüchtigen Anteile restlos, zuletzt i. V. entfernt worden sind, bleibt ein Öl zurück, das neben nicht umgeestertem Abdukt (XIII und XIV) die gesuchten freien Oxy-verbindungen enthält.

Da eine Trennung dieser beiden Verbindungen durch Destillation i. V. keine eindeutigen Ergebnisse liefert, wird das rohe Umesterungsprodukt in 60 ccm Eisessig aufgenommen und unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 6,1 g Chromsäure-anhydrid in 11 ccm Eisessig und 5 g Wasser tropfenweise bei Zimmertemperatur unter Vermeidung von Erwärmung versetzt. Nachdem alles zugegeben ist, verdünnt man mit Wasser und unterwirft die Reaktionsflüssigkeit einer Wasserdampfdestillation. Dabei geht der größte Teil des Ketosäuremethylesters über, während nicht umgeestertes Addukt zurückbleibt. Das Destillat wird zur Entfernung der Essigsäure mit Kaliumcarbonat versetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Rohketon als teilweise krystallinisch erstarrendes Öl. Bei kurzem Erwärmen des Ketosäuremethylesters mit essigsaurem Semicarbazid in wäßrigem Methanol erhält man das *Semicarbazon* vom Schmelzp. 230—231° (unter Zers.).

4,670 mg Subst.: 10,09 mg CO_2, 2,97 mg H_2O. — 3,204 mg Subst.: 0,444 ccm N (22°, 753 mm). — 3,411 mg Subst.: 3,07 mg AgJ.

$C_{13}H_{19}O_3N_3$ (265)	Ber. C 58,9	H 7,1	N 15,9	$1OCH_3$	11,7
	Gef. „ 58,9	„ 7,1	„ 15,9	„	11,9.

Bornylen-2-carbonsäure (XV) *und ihre Oxydation zur Camphersäure* (XVI).

2 g Semicarbazon werden mit einer Natrium-äthylatlösung, aus 1 g Natrium und 20 g Alkohol bereitet, 20 Stunden auf 200—205° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Reaktionsflüssigkeit zur Entfernung von Neutralteilen mehrfach ausgeäthert und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die Bornylen-2-carbonsäure als Öl ab, das man in Äther aufnimmt.

Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleiben 1,3 g ölige Säure zurück, die man mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Dabei geht die d,l-Bornylen-2-carbonsäure

über, die jedoch keine Neigung zur Krystallisation zeigte[1]) und daher unter Verzicht auf eine weitere Reinigung direkt nach der Vorschrift von Bredt[2]) durch Kochen mit verdünnter HNO_3 (=1,27) oxydiert wurde. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Acetonitril zeigte das Oxydationsprodukt den Schmelzp. 203° der d,l-Camphersäure und gab im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft keine Depression.

4,578 mg Subst.: 10,12 mg CO_2, 3,23 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200) Ber. C 60,0 H 8,0 Gef. C 60,3 H 7,9.

d,l-Camphersäure-anhydrid. Eine Probe der d,l-Camphersäure wurde durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid überführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz dieses bei 220—221°, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[3]).

4,972 mg Subst.: 12,01 mg CO_2, 3,42 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$ (182) Ber. C 65,9 H 7,7 Gef. C 65,9 H 7,7.

Verseifung des Addukts (XIII und XIV).

31 g Addukt werden mit 80 ccm einer 25-proc. methylalkoholischen Kalilauge 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, äthert die Reaktionsflüssigkeit 2-mal alkalisch aus und säuert sie mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Verseifungsprodukte fallen als Öl aus, das man in Äther aufnimmt. Dabei scheiden sich in der Phasengrenzfläche nadelförmige Krystalle ab, die abgesaugt werden. Sie stellen das im folgenden beschriebene Oxy-lacton (XIX) vom Schmelzp. 206° vor.

Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat und dem Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das teilweise krystallinisch erstarrt. Man nimmt das Rohprodukt in warmem Essigester auf und versetzt diese Lösung mit etwas Ligroin. Beim Abkühlen scheiden sich zunächst weitere Anteile der oben erwähnten Verbindung (XIX) ab. Diese schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin bei 206°; sie fällt in einer Gesamtmenge von 20—25-proc. an. Nach Eigenschaften und Umwandlungen zu urteilen, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um das *Oxy-lacton* XIX.

4,832 mg Subst.: 11,95 mg CO_2, 3,49 mg H_2O

$C_{11}H_{16}O_3$ (196) Ber. C 67,3 H 8,1 Gef. C 67,5 H 8,1.

---

[1]) Nach Bredt u. Perkin, Soc. **103**, 2218 (1913); J. pr. (2) **89**, 249 (1914) schmilzt die l-Form der Bornylen-2-carbonsäure bei 115°.

[2]) A. **366**, 39 (1909).

[3]) Aschan, B. **27**, 2011 (1897).

Eigenschaften und Umwandlungen des Oxy-lactons (XIX).

Eine freie Carboxylgruppe besitzt es nicht mehr, da mit einer ätherischen Diazomethanlösung keine Umsetzung erfolgt. Mit Phenylisocyanat behandelt, bildet es ein in weichen, verfilzten Nadeln krystallisierendes *Phenylurethan* vom Schmelzp. 177°.

5,116 mg Subst.: 12,92 mg CO_2, 3,02 mg H_2O. — 3,112 mg Subst.: 0,137 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{18}H_{21}O_4N$ (315) Ber. C 68,8 H 6,7 N 4,4
Gef. „ 68,9 „ 6,6 „ 5,0.

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit CrO_3 in Eisessig als Lösungsmittel und unter Eiskühlung läßt sich das Oxy-lacton zu einem Keton oxydieren, von dem ein Semicarbazon erhalten werden konnte (Schmelzp. 237°).

Bei weniger vorsichtig geleiteter Oxydation geht der Abbau rasch über die Ketonstufe hinaus.

Als zweite Fraktion erhält man aus dem rohen Verseifungsprodukt eine ebenfalls in Nädelchen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 159°. Sie stellt nach Analyse und Eigenschaften die gesuchte Oxysäure (entspr. XIII oder XIV) vor.

5,024 mg Subst.: 12,47 mg CO_2, 3,68 mg H_2O.
$C_{11}H_{16}O_3$ (196) Ber. C 67,3 H 8,1 Gef. C 67,7 H 8,2.

Der größte Anteil des Verseifungsproduktes stellt ein Öl vor, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Auch eine Reinigung durch Destillation i. V. führt nicht zu einheitlichen Fraktionen. Vielmehr bleibt dabei ein großer Teil im Destillationskolben als glashartes, durchsichtiges Harz zurück.

Zur Kenntnis der Dien-synthese. XIII[1].

Über die Dien-synthesen von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3, α- und β-Camphylsäure mit Maleinsäure-anhydrid und Acetylen-dicarbonsäure;

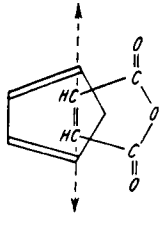
von *Kurt Alder* und *Erwin Windemuth.*

Das Studium der Dien-synthese des unsubstituierten Cyclopentadiens mit Maleinsäure-anhydrid einerseits und mit

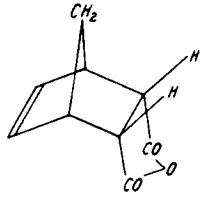
[1]) Zugleich X. Mitt.: Über den sterischen Verlauf von Additions- und Substitutionsreaktionen [IX. Mitt., vgl. A. **535**, 113 (1938)]. Zur Kenntnis der Dien-synthese XII. Mitt., vgl. A. **543**, 41 (1939).

Acetylen-dicarbonsäure und deren Estern andererseits hatte seinerzeit zu zwei stereochemischen Erkenntnissen geführt.

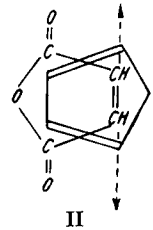
1. Die Addition des Kohlenwasserstoffs an Maleinsäureanhydrid führt zu einem Addukt mit *endo*-ständigen Carboxylgruppen (I). Der Vorgang verläuft sterisch selektiv, indem sich die beiden Partner aus einer „Anordnung maximaler Häufung ihrer Doppelbindungssysteme" (II) und nicht aus einer „Orientierung mit geringster Dichte ihrer Doppelbindungen" (III) addieren[1]).



III

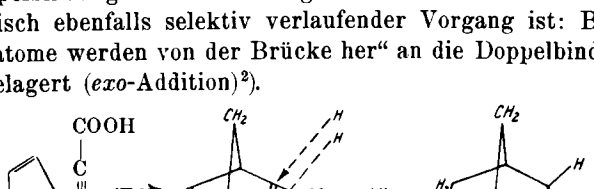


I



II

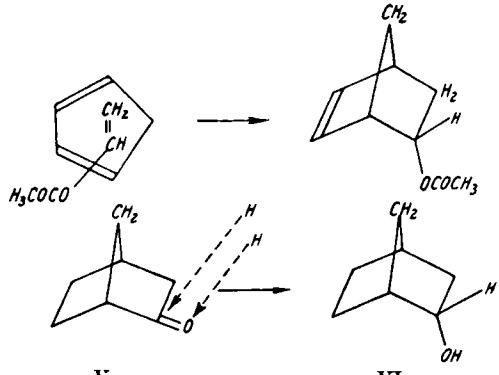
2. Das Additionsprodukt von Cyclopentadien an die Acetylen-dicarbonsäure (IV) führt bei der Hydrierung beider Doppelbindungen zu einer gesättigten Dicarbonsäure (V), die konfigurativ mit derjenigen übereinstimmt, die man durch Hydrierung und Hydratisierung aus dem Maleinsäureanhydrid — Cyclopentadien-addukt (I) erhält. Da die *endo*-Konfiguration der Carboxylgruppen in I feststeht, folgt aus dieser Identität, daß die Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung in Δ^1-Stellung der Dicarbonsäure IV ein sterisch ebenfalls selektiv verlaufender Vorgang ist: Beide „H-atome werden von der Brücke her" an die Doppelbindung angelagert (*exo*-Addition)[2]).



IV V

[1]) Z. Ang. **50**, 510 (1937). [2]) A. **525**, 183 ff. (1936).

Diese stereochemische Beziehung wurde nach verschiedenen Richtungen hin auf ihre Gültigkeit geprüft. Dabei hat sich gezeigt, daß sie auch für Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens wie 1-Benzyl-cyclopentadien und 2-Benzyl-cyclopentadien gilt[1]). Ja ihr Geltungsbereich ist noch weit größer. Einmal läßt sich bei der Dien-synthese das Maleinsäure-anhydrid durch Verbindungen vom Typus des Vinylacetates ersetzen und zum anderen kann bei der Reduktion an Stelle der Δ^1-ständigen Doppelbindung in IV auch die semicyclische C=O-Gruppe im Norcampher (Va) treten, ohne daß diese Beziehung ihre Gültigkeit verliert[2]). Die Dien-synthese des Vinylacetats mit Cyclopentadien[3]) führt nach der Hydrierung und Verseifung des Adduktes zu dem gleichen *endo*-Norborneol (VI), das auch bei der katalytischen Hydrierung des Norcamphers (Va) entsteht.



Va VI

Es bedarf keiner besonderen Begründung, daß gerade diese sterischen Beziehungen von Bedeutung sind für die Behandlung des schwierigen Konfigurationsproblemes bicyclischer Alkohole und Amine der Camphergruppe. Eine

[1]) Alder u. Holzrichter, A. **524**, 145 (1936).

[2]) Die Gültigkeit dieser sterischen Beziehung wird jedoch hinfällig, wenn man vom Cyclopentadien zum Furan und seinen nächsten Homologen übergeht. Sie ist dann, wie Alder u. Backendorf, A. **535**, 113 (1938) nachgewiesen haben, durch eine andere Zuordnung zu ersetzen.

[3]) Alder u. Rickert, A. **543**, 1 (1939).

Übertragung der bisher beim unsubstituierten Cyclopentadien gewonnenen Erfahrungen auf diese Fälle scheiterte jedoch bislang daran, daß es nicht möglich war, die Einflüsse von Substituenten auf den sterischen Verlauf vorauszusehen und richtig abzuschätzen. Diese Schwierigkeit ist durch die Darstellung des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 [VII[1])] behoben und die Voraussetzungen für eine experimentelle Prüfung der oben dargestellten sterischen Beziehungen am substituierten Typus sind nun in idealer Weise erfüllt.

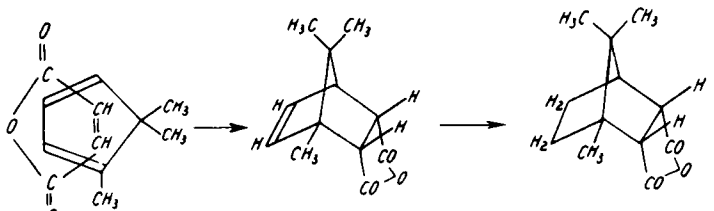
Im folgenden wird über die ersten Versuche berichtet, das Verhalten des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 mit demjenigen des Cyclopentadiens nach der stereochemischen Seite hin zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Dien-synthese des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 mit Maleinsäure-anhydrid und mit Acetylen-dicarbonsäure durchgeführt. Um für das Studium von Substituenteneinflüssen eine möglichst breite Basis zu schaffen, haben wir auch die gleichen Umsetzungen bei der α- und β-Camphylsäure sowie beim Trimethyl-cyclopentadien von Damsky[1]) ausgeführt, über die im folgenden ebenfalls kurz berichtet werden soll.

1. Dien-synthese des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 mit Maleinsäure-anhydrid und Acetylen-dicarbonsäure.

Wie es von einem einfachen Abkömmling des Cyclopentadiens zu erwarten war, addiert das 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (VII) sehr glatt Maleinsäure-anhydrid unter Bildung eines Adduktes VIII. Da diese Verbindung durch ein gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist, hat sich der Nachweis führen lassen, daß es das einzige Produkt dieser Umsetzung vorstellt, daß also wie beim Cyclopentadien auch hier die Addition unter den gleichen Bedingungen sterisch selektiv verläuft. Darüber hinaus konnte mit Hilfe einer der früher von Alder und Stein[2]) entwickelten Methoden gezeigt werden, daß diese sterische

[1]) Vgl. die beiden vorangehenden Untersuchungen.
[2]) A. **514**, 3 (1934).

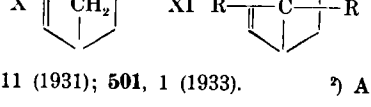
Auswahl auch in dem gleichen Sinne vor sich geht: Die Bromierung des Adduktes in wäßriger Lösung ergibt eine Brom-lacton-mono-carbonsäure, wodurch die *endo*-Stellung der Carboxylgruppen in VIII erwiesen ist. Die Parallele im Verhalten des Cyclopentadiens und des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber ist also eine vollkommene und das neue Addukt ist als *endo-cis-3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-Δ^4-tetrahydrophtalsäure-anhydrid* (VIII) anzusprechen.



VII VIII IX

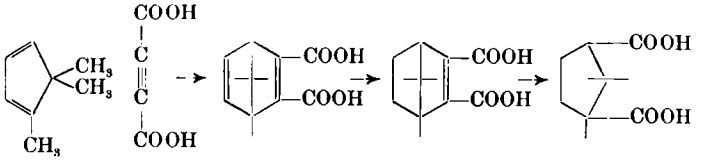
Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das Addukt VIII glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht dabei in das gesättigte *endo-cis*-3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-hexahydro-phtalsäure-anhydrid (IX) über, dessen zugehörige Säure wir nach bekannten Methoden auch in die *trans*-Form überführt haben.

Bezeichnenderweise unterscheidet sich das ungesättigte Addukt (VIII) von seinem methylfreien Grundkörper, dem 3,6-Endomethylen-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (I) dadurch, daß es keine Neigung zeigt, nach Art der Bicyclo-[1,2,2]-hepten-derivate (X) mit Phenylazid unter Hydrotriazolbildung zu reagieren[1]). Dieses abweichende Verhalten ist keineswegs überraschend, da die Sonderstellung der in der Brücke substituierten Bicyclo-[1,2,2]-hepten-körper (XI) bereits früher von Alder und Stein[2]) hervorgehoben worden ist.



[1]) A. **485**, 211 (1931); **501**, 1 (1933). [2]) A. **515**, 185 (1935).

Die Addition des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 (VII) an die Acetylen-dicarbonsäure haben wir sowohl mit dem Dimethylester als auch mit der freien Säure durchgeführt. In beiden Fällen nimmt die Anlagerung den erwarteten Verlauf und führt zu der 2-fach ungesättigten *3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-$\Delta^{1,4}$-dihydro-phtalsäure* (XII) bzw. zu deren Dimethylester.



VII XII XIII XIV

Die Säure XII nimmt bei der katalytischen Reduktion mit großer Leichtigkeit die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht dabei in die *3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-Δ^1-tetrahydro-phtalsäure* (XIII) über. Ihre Konstitution und damit auch der Verlauf der Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 an Acetylen-dicarbonsäure geht mit Sicherheit aus dem Ergebnis des oxydativen Abbaus hervor, der zur d,l-Camphersäure (XIV) führt.

Die Reduktion der in Δ^1-Stellung ungesättigten Säure (XIII) zur perhydrierten Verbindung mußten wir, da sie offenbar wegen der starken Abschirmung der Doppelbindung durch Substituenten energischere Maßnahmen erfordert als wir sie bislang angewandt haben, zurückstellen. Ihre Ausarbeitung ist in Angriff genommen und die Durchführung des für die Kenntnis der stereochemischen Zusammenhänge so bedeutsamen Überganges ist nur noch eine Frage der Zeit.

Wenn es sich bei dieser Sachlage auch empfiehlt, die Auswertung der Beobachtungen über den Verlauf der Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 an Vinylacetat bis zum Abschluß jener Versuche zurückzustellen, so scheint es uns doch zweckmäßig, den gegenwärtigen Stand der Entwicklung kurz zu skizzieren. Wie oben gezeigt worden ist, verläuft die Addition des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 an Maleinsäure-anhydrid normal; d. h. wie beim Cyclopentadien

führt auch sie in einem stereochemisch selektiven Vorgang zum *endo*-konfigurierten Addukt. Aus Analogiegründen und nach allen sonstigen Erfahrungen[1]) ist es also sehr wahrscheinlich, daß auch die Anlagerung beider Kohlenwasserstoffe an Vinylacetat den gleichen sterischen Verlauf nimmt, daß also auch das Addukt des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 an Vinylacetat die gleiche *endo*-Konfiguration besitzt wie dasjenige des Cyclopentadiens. Das Addukt geht bei der Hydrierung und Verseifung, wie in der vorangehenden Untersuchung dargelegt worden ist, in d,l-Borneol und d,l-Epi-borneol über. Diese beiden Alkohole gehören also zur *endo*-Reihe, in Übereinstimmung mit den Auffassungen von Vavon[2]), Hückel[3]), Asahina[4]) und Komppa[5]) und im Gegensatz zu der klassischen Zuordnung von Bredt[6]).

Es ist beabsichtigt, diese Folgerung durch einen möglichst gründlichen Ausbau der experimentellen Grundlagen sicherzustellen; hierzu erscheint vor allem eine noch weiter durchgeführte Trennung des Adduktes aus 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 und Vinylacetat in den Borneol- und Epiborneolanteil ebenso notwendig wie die Untersuchung der Addition über einen größeren Temperaturbereich.

Unabhängig hiervon soll die experimentelle Prüfung an einer Folgerung vor sich gehen, die uns auf den Ausgangspunkt der Betrachtung zurückführt: Wie Vavon[7]) beim Campher und später M. Lipp[8]) beim Epi-campher gezeigt haben, stellen die katalytischen Reduktionen der Ketone sterisch selektive Prozesse vor, die zu den Iso-formen der Alkohole, zum Iso-borneol und zum Epi-iso-borneol führen. *Dien-synthese einerseits und Keton-reduktion andererseits führen in diesen Fällen also nicht zu gleichen, sondern zu sterisch verschiedenen Alkoholen.* Es muß untersucht werden, ob ein solches Verhalten in der Dien-synthese des 1,5,5-Tri-

---

[1]) Vgl. Alder u. Windemuth, B. **71**, 1946ff. (1938).
[2]) Bl. [4] **39**, 925 (1926). [3]) A. **477**, 157 (1930).
[4]) B. **68**, 555 (1935); **69**, 343 (1936). [5]) A. **522**, 137 (1936).
[6]) Wüllner-Festschrift, Leipzig 1905, S. 120; J. pr. [2] **121**, 153 (1929); vgl. auch P. Lipp, A. **480**, 298 (1930); B. **68**, 1029 (1935).
[7]) Bl. [4] **39**, 924 (1926). [8]) B. **68**, 249 (1935).

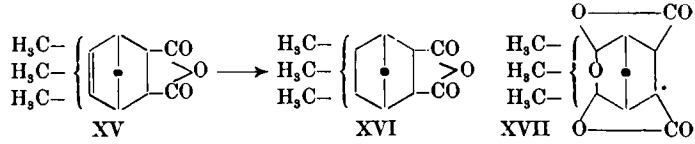
methyl-cyclopentadiens-1,3 mit Maleinsäure-anhydrid und in der Reduktion des Adduktes XIII aus 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 mit Acetylen-dicarbonsäure eine Parallele hat.

In diesen Zusammenhängen erscheint die Frage nach der Konfiguration der Campher-alkohole als Teilproblem einer allgemeineren Fragestellung, für deren experimentelle Bearbeitung durch die Darstellung des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 eine sichere Basis geschaffen ist.

2. Dien-synthesen mit dem Trimethyl-cyclopentadien von Damsky.

Der von Damsky[1]) beschriebene Kohlenwasserstoff C_8H_{12} addiert in benzolischer Lösung mit großer Leichtigkeit Maleinsäure-anhydrid und gibt dabei ein wohldefiniertes 3,6-Endomethylen-trimethyl-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (XV). Da die Stellung der Methyl-gruppen in dem Kohlenwasserstoff vorerst unbekannt ist, begnügen wir uns mit der folgenden kurzen Charakteristik der Verbindung.

Das Anhydrid erweist sich als indifferent gegen Phenylazid. Es nimmt bei der katalytischen Hydrierung die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf, indem es dabei in eine gesättigte Perhydroverbindung (XVI) über-



XV XVI XVII

geht. Auch der sterische Verlauf der Addition hat sich leicht bestimmen lassen. Das Addukt XV besitzt, wie zu erwarten, *endo*-Konfiguration. Dies folgt nicht allein aus der Bildung einer Mono-brom-lacton-säure bei der Bromierung des ungesättigten Adduktes XV in wäßriger Lösung, sondern geht auch aus der Entstehung des charakteristischen „O_5-Körpers" (XVII) bei der Oxydation des Adduktes mit Kaliumpermanganat-lösung[2]) klar hervor. In der glatten

[1]) Vgl. die beiden vorangehenden Untersuchungen.

[2]) Alder u. Schneider, A. **524**, 189 (1936); Alder u. Stein, Z. Ang. **50**, 513 (1937).

Bildung dieses „O_5-Körpers" (XVII) erblicken wir nach älteren Erfahrungen einen Hinweis auf die Bicyclo-[1,2,2]-heptenstruktur des Adduktes und damit auf den Cyclopentadiencharakter des Kohlenwasserstoffs.

Diese Auffassung erfährt durch das Verhalten des Kohlenwasserstoffs dem Acetylen-dicarbonsäureester gegenüber eine sichere Stütze. Beim Erhitzen der Komponenten auch auf höhere Temperaturen tritt keine Abspaltung von Äthylen oder dessen Derivaten ein. Vielmehr entsteht das normale Additionsprodukt aus den Komponenten, ein Verhalten, das nach den Beobachtungen von Alder und Rickert[1]) eine hexacyclische Struktur für den Kohlenwasserstoff von Damsky mit Sicherheit ausschließt. Die Decarboxylierung der Camphylsäuren nach Damsky erfolgt ohne Veränderung der Cyclopentadien-struktur. Die beobachteten Anomalien beruhen lediglich auf der Wanderung von Methylgruppen.

Wie zu erwarten, nimmt das doppelt ungesättigte Addukt XVIII aus dem Trimethyl-cyclopentadien von Damsky und Acetylen-dicarbonsäureester glatt die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht nach der Verseifung der Estergruppen in die Δ^1-ungesättigte Säure (XIX) über.

XVIII XIX

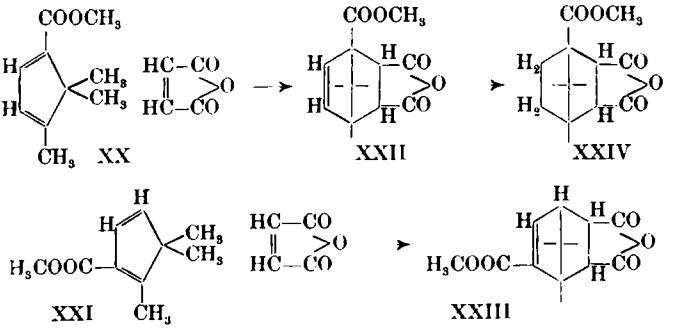
Der sterische Verlauf der Reduktion von XIX zur Perhydro-verbindung soll zugleich mit der Ortsbestimmung für die Methylgruppen später vorgenommen werden.

3. Dien-synthesen mit α- und β-Camphylsäure-methylester.

Die beiden isomeren α- und β-Camphylsäuren (XX bzw. XXI), zweckmäßig als Methylester angewandt, addieren in benzolischer Lösung das Maleinsäure-anhydrid unter Bildung

[1]) A. **524**, 180 (1936).

je eines wohldefinierten Adduktes. In dem ersten Fall liegt das Anhydrid der *endo-cis*-3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-6-carbomethoxy-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (XXII), in dem zweiten das der *endo-cis*-3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-4-carbomethoxy-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure (XXIII) vor. Beide Säuren sind sterisch einheitlich. Die *cis*-Gruppierung der Carboxyl-gruppen geht aus der Synthese hervor, ihre Lage in *endo*-Stellung konnte in beiden Fällen durch die Methode der Bromierung in wäßriger Lösung[1]) und die Bildung von Monobrom-lacton-säuren bewiesen werden.

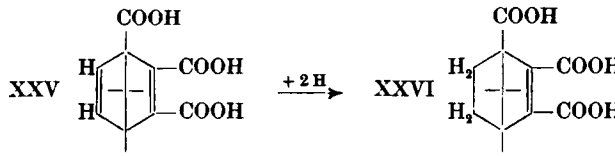


Wie es nach den Konstitutionen XXII bzw. XXIII für die Addukte zu erwarten war, bestehen erhebliche Unterschiede in der Leichtigkeit, mit der sie sich katalytisch hydrieren lassen. Während das Addukt XXII der α-Reihe schon unter den üblichen Bedingungen bei Atmosphärendruck die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufnimmt und dabei in das Anhydrid der gesättigten Säure (XXIV) übergeht, wird die stärker substituierte Doppelbindung in dem Addukt XXIII der β-Reihe unter den gleichen Bedingungen kaum angegriffen.

Der α-Camphylsäure-methylester wurde auch an die Acetylen-dicarbonsäure und an deren Dimethylester angelagert. Man gelangt hierbei zu der teilweise und der total veresterten, doppelt ungesättigten Tricarbonsäure XXV, Verbindungen, die sich sehr glatt partiell hydrieren lassen

[1]) A. **514**, 3 (1934).

zu den entsprechenden Estern der in Δ^1-Stellung einfach ungesättigten Tricarbonsäure XXVI.



Auch diese Verbindungstypen stellen wie die Addukte der Camphylsäuren mit Maleinsäure-anhydrid wohldefinierte Stoffe dar, die sie für eine Bearbeitung unter den in der Einleitung dargelegten Gesichtspunkten besonders geeignet erscheinen lassen. Wir haben uns hier mit einer Beschreibung ihrer Darstellung und ihrer kurzen Charakteristik begnügt. Ihre Auswertung für stereochemische Fragestellungen soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Beschreibung der Versuche.

A. Dien-synthesen mit dem 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3.

I. Addition an Maleinsäure-anhydrid.

3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-Δ^4-tetrahydro-phtalsäure-anhydrid (VIII).

Zu einer Suspension von 3 g Maleinsäure-anhydrid in Äther werden 2 g 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 (VII) vom Siedep. 99—105°/760 mm hinzugefügt. Dabei erwärmt sich die Lösung bis zum beginnenden Sieden des Äthers und nimmt vorübergehend eine gelbgrüne Farbe an. Nach dem Stehen über Nacht wird der Äther verdampft und der ölige Rückstand gut mit kaltem Wasser verrieben. Dabei scheidet sich das Addukt VIII als farblose, vollkommen feste Krystallmasse ab. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Ligroin (mittelsiedend) unter Zusatz weniger Tropfen Essigester wird das Anhydrid in wohlausgebildeten Platten vom Schmelzp. 137° erhalten.

5,102 mg Subst.: 13,04 mg CO_2, 3,06 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206) Ber. C 69,9 H 6,8 Gef. C 69,7 H 6,7.

Freie Säure. Beim Erwärmen mit wäßrigem Alkalicarbonat geht das Addukt VIII in Lösung. Aus dieser

Lösung wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure abgeschieden. Sie krystallisiert aus Acetonitril in Form von farblocen Nadeln, die bei 173° (unter Zers.) schmelzen. Gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung erweist sich die Säure erwartungsgemäß als ungesättigt.

4,467 mg Subst.: 10,57 mg CO_2, 2,91 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224) Ber. C 64,3 H 7,1 Gef. C 64,5 H 7,3.

Brom-lacton-monocarbonsäure. Die eben beschriebene freie Säure wird in Sodalösung aufgenommen und in der Kälte unter Rühren bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt. Beim Ansäuern fällt die Brom-lacton-monocarbonsäure zunächst ölig aus, erstarrt jedoch alsbald zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse. Nach dem Absaugen, Trocknen und Umkrystallisieren aus Essigester–Ligroin wird sie als vollkommen farblose Krystallmasse vom Schmelzp. 208° erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Essigester–Ligroin kann hieraus eine in durchsichtigen Blättchen krystallisierende Spitzenfraktion vom Schmelzp. 215° herausgearbeitet werden[1]).

Mit Diazomethan erhält man hieraus einen *Brom-lacton-monocarbonsäure-methylester*, der nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 130° schmilzt.

4,611 mg Subst.: 8,37 mg CO_2, 2,31 mg H_2O. — 3,903 mg Subst.: 2,36 mg AgBr. — 3,129 mg Subst.: 2,30 mg AgJ.

$C_{13}H_{17}O_4Br$ (317) Ber. C 49,3 H 5,4 Br 25,2 OCH_3 9,8
Gef. „ 49,5 „ 5,6 „ 25,7 „ 9,7.

Versuch einer Addition von Phenylazid. Eine Probe des Adduktes VIII wurde in Essigesterlösung mit der äquivalenten Menge Phenylazid versetzt. Nach 3-monatigem Stehen waren Anzeichen einer Hydrotriazolbildung nicht festzustellen.

Katalytische Hydrierung zur 3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethylhexahydro-phtalsäure.

Schüttelt man 2 g der freien Säure von VIII in Eisessiglösung mit Platinoxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre, so wird die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff in kurzer Zeit aufgenommen. Nachdem vom Katalysator abfiltriert und der Eisessig i. V. entfernt worden ist, erhält man die perhydrierte Säure als farblose Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril (Tierkohlezusatz) bei 175° (unter Zers.) schmilzt. Die in glänzenden

[1]) Wegen der Unsymmetrie der Ausgangssäure (VIII) sind zwei strukturisomere Brom-lacton-monocarbonsäuren zu erwarten.

Blättchen krystallisierende Säure erweist sich gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-lösung als beständig.

Anhydrid der Hexahydro-säure (IX). Das Anhydrid erhält man beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Es krystallisiert aus Ligroin (mittelsiedend) in scharfkantigen Krystallen, die bei 171° schmelzen.

4,528 mg Subst.: 11,52 mg CO_2, 3,20 mg H_2O.
$C_{12}H_{16}O_3$ (208) Ber. C 69,2 H 7,7 Gef. C 69,4 H 7,9.

Umlagerung in die trans-Säure.

0,5 g der *endo-cis*-Säure (entspr. IX) werden in einer Natriummethylatlösung, aus 1 g Natrium und 20 g Methylalkohol bereitet, $2^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser dampft man den Methylalkohol ab und erhitzt eine weitere Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten äthert man die alkalische Lösung aus und säuert sie alsdann mit verdünnter Schwefelsäure an. Dabei fällt die *trans*-Säure zum größten Teil krystallin aus und kann direkt abgesaugt werden. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril wohlausgebildete scharfkantige Rhomboeder vom Schmelzp. 236—237°.

II. Addition des 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadiens-1,3 an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester.

3,6-Endomethylen-3,7,7-$\Delta^{1,4}$-dihydro-phtalsäure-dimethylester.

Gibt man eine Lösung von 5,3 g 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 in 3 g Äther zu 10 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester, so setzt bereits bei Zimmertemperatur die Addition unter starker Wärmetönung ein. Zur Vervollständigung der Anlagerung erhitzt man die Reaktionsflüssigkeit im Rohr 8 Stunden auf 90—100°. Die Destillation i. V. ergibt nach dem Abdampfen des Äthers und des überschüssig angewandten Esters eine von 142—143°/12 mm übergehende Hauptfraktion (9 g), die ein zähflüssiges Öl bildet. Es stellt das Addukt aus den Komponenten, den 3,6-Endomethylen-3,7,7-$\Delta^{1,4}$-dihydro-phtalsäure-dimethylester (entsprechend XII) vor.

Partielle katalytische Hydrierung zum 3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-Δ^1-tetrahydro-phtalsäure-dimethylester (entsprechend XIII).

10 g Addukt werden in Methanol als Lösungsmittel mit Palladium-Kolloid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppel-

bindung berechnete Menge Wasserstoff ist in $^3/_4$ Stunden aufgenommen. Die Hydrierung kommt dann vollkommen zum Stillstand. Nach dem Filtrieren vom ausgeflockten Katalysator und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man bei der Destillation i. V. den Δ^1-Ester (entsprechend XIII) als farbloses Öl vom Siedep. 143—144°/12 mm.

Verseifung zur freien Säure (XIII). 9 g des Δ^1-Esters werden mit 40 ccm einer 25-proc. methylalkoholischen Kalilauge $2^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Das dabei sich abscheidende Kaliumsalz der Δ^1-Säure wird mit der gerade ausreichenden Menge Wasser in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, äthert die Lösung alkalisch aus und säuert sie schließlich mit verdünnter Schwefelsäure an. Die ölig ausfallende Säure wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers, zuletzt i. V., krystallisiert die Δ^1-Säure (XIII) vollkommen durch. Sie wird aus Essigester–Ligroin umkrystallisiert und zeigt dann den Schmelzp. 172°. Die Säure krystallisiert in glasharten, scharfkantigen Krystallen, die eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-lösung entfärben.

4,623 mg Subst.: 10,87 mg CO_2, 2,98 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224) Ber. C 64,3 H 7,1 Gef. C 64,1 H 7,2.

Anhydrid. Wird die freie Säure 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht, so gewinnt man beim Abdampfen des Essigsäure-anhydrids i. V. das Anhydrid als farblose Krystallmasse, die beim Umlösen aus mittelsiedendem Ligroin in schönen, großblättrigen Krystallen vom Schmelzp. 115—116° erhalten wird.

5,204 mg Subst.: 13,30 mg CO_2, 3,21 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206) Ber. C 69,9 H 6,8 Gef. C 69,7 H 6,9.

Oxydation der 3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-Δ^1-tetrahydro-phtalsäure (XIII) *zur d,l-Camphersäure* (XIV).

1,5 g der Δ^1-Säure erhitzt man mit 30 g einer 43-proc. Salpetersäure im Rohr 8 Stunden auf 120—130°. Nachdem man die Salpetersäure i. V. verdampft hat, hinterbleibt ein teilweise krystallinisch erstarrendes Öl. Man nimmt es in Acetonitril auf, kocht die Lösung mit Tierkohle und filtriert sie. Beim Abkühlen krystallisiert dann langsam die d,l-Camphersäure (XIV) aus. Sie schmilzt bei 203° und gibt mit einem Präparat anderer Herkunft gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

4,365 mg Subst.: 9,62 mg CO_2, 3,12 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200) Ber. C 60,0 H 8,0 Gef. C 60,1 H 8,0.

III. Addition von 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 an die freie Acetylen-dicarbonsäure.

3,6-Endomethylen-3,7,7-$\Delta^{1,4}$-dihydro-phtalsäure (XII).

2 g 1,5,5-Trimethyl-cyclopentadien-1,3 werden in Ätherlösung mit 4 g Acetylen-dicarbonsäure versetzt und im Rohr 12 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wird alsdann erschöpfend mit wäßriger Sodalösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt das Addukt (XII) als Öl aus, das man in Äther aufnimmt. Zur Entfernung von überschüssiger Acetylen-dicarbonsäure schüttelt man die Ätherlösung zunächst mit Wasser aus und entzieht ihr schließlich das Addukt XII wieder durch Ausschütteln mit Sodalösung. Die auf diese Weise erhaltene Lösung des Natriumsalzes der doppelt ungesättigten Säure (XII) wird der partiellen katalytischen Hydrierung unterworfen.

Partielle katalytische Hydrierung zur 3,6-Endomethylen-3,7,7-trimethyl-Δ^{1}-tetrahydro-phtalsäure (XIII).

Die eben beschriebene Lösung des Natriumsalzes der doppelt ungesättigten Säure XII wird nach Zusatz von Palladium-Kolloid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Absorption von Wasserstoff geht lebhaft vor sich und ist beendet, wenn die für 1 Doppelbindung berechnete Menge aufgenommen worden ist. Man säuert alsdann die Reaktionsflüssigkeit an und nimmt die ausgefallene Säure (XIII) in Äther auf. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt sie als Öl, das alsbald zu einer kompakten Krystallmasse erstarrt. Die Säure zeigt nach dem Umlösen aus Acetonitril den bereits S. 69 angegebenen Schmelzpunkt von 172° und erweist sich mit dieser Säure durch die Mischprobe als identisch.

B. Dien-synthesen mit dem Trimethyl-cyclopentadien von Damsky[1].

I. Addition des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} an Maleinsäure-anhydrid (XV).

4 g des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} werden portionsweise unter Kühlen in eine Lösung von 3,5 g Maleinsäure-anhydrid in absolutem Äther eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung tritt Dien-synthese ein. Man läßt die Reaktionslösung über Nacht im Eisschrank stehen. Das Addukt hat sich dann in Form von farblosen Krystallen abgeschieden.

[1]) Vgl. die beiden voranstehenden Arbeiten.

Nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin bildet es feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 95—96°.

5,254 mg Subst.: 13,540 mg CO_2, 3,260 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206) Ber. C 69,9 H 6,8 Gef. C 70,2 H 6,9.

Das Anhydrid läßt sich mit heißem Wasser nicht hydrolysieren. Erst bei längerem Erhitzen in Sodalösung wird es langsam in das Natriumsalz überführt. Aus dieser Lösung kann die freie Säure mit Salzsäure gefällt werden. Sie krystallisiert aus Acetonitril in glänzenden, weißen Schuppen (Schmelzp. 158—159°). Eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung wird von der Säure sofort entfärbt.

Brom-lacton-monocarbonsäure-methylester. Eine Probe des Adduktes XV löst man in heißer Sodalösung auf und fügt zu dieser Lösung nach dem Erkalten tropfenweise Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Brom-lacton-säure als schwach gelbgefärbte Krystallmasse aus. Zur Reinigung wird sie in heißem Wasser gelöst, sorgfältig filtriert und im Exsiccator zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird nochmals in Methanol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt.

Die auf diese Weise als schneeweiße, glänzende Krystallmasse erhaltene Brom-lacton-monocarbonsäure schmilzt bei 193—194° (unter Zers.). Eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung wird von ihr nicht entfärbt.

Zur Überführung in den *Brom-lactonsäure-monomethylester* wird die Säure mit ätherischer Diazomethanlösung übergossen und geht hierbei unter Stickstoffentwicklung in Lösung. Der beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin glasharte weiße Blöckchen vom Schmelzp. 133—134°.

5,450, 5,200 mg Subst.: 9,850, 9,352 mg CO_2, 2,842, 2,620 mg H_2O. — 11,350 mg Subst.: 6,945 mg AgBr. — 3,325 mg Subst.: 2,391 mg AgJ.

$C_{13}H_{17}O_4Br$ (317)	Ber.	C 49,2		H 5,4		Br 25,2		$1OCH_3$ 9,8	
	Gef.	„ 49,3,	49,1	„ 5,8,	5,6	„ 26,0		„ 9,5.	

Hydrierung des Adduktes zu XVI.

0,8 g sorgfältig gereinigtes Addukt XV wird in Eisessig mit Platindioxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff ist nach 12 Stunden aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Eisessigs i. V. krystallisiert man das hydrierte Anhydrid (XVI) aus Petroläther um und erhält es dann in Form feiner weißer Nadeln vom Schmelzp. 185—186°.

4,850, 5,223 mg Subst.: 12,300, 13,250 mg CO_2, 3,402, 3,622 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208)	Ber.	C 69,2		H 7,7	
	Gef.	„ 69,2,	69,2	„ 7,8,	7,7.

Versuch einer Addition von Phenylazid. Eine Probe des Adduktes (XV) wird in Essigester gelöst und mit Phenylazid versetzt. Nach 50 Tagen erhält man beim Eindunsten des Lösungsmittels in einer offenen Schale das Addukt unverändert zurück.

Oxydation des Adduktes XV zum „O_5-Körper" (XVII).

Die Oxydation des Adduktes XV wurde mit Kaliumpermanganatlösung[1]) durchgeführt. Das Oxydationsprodukt stellt wohlausgebildete, farblose Krystalle vom Schmelzp. 233 bis 234° vor. Zur Analyse wurden sie noch einmal aus Eisessig umkrystallisiert und schmolzen dann bei 235—236°.

5,002 mg Subst.: 11,120 mg CO_2, 2,610 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_5$ (238) Ber. C 60,5 H 5,9 Gef. C 60,6 H 5,8.

Nach der Analyse liegt der „O_5-Körper" vor. Dafür spricht auch das Verhalten des Oxydationsproduktes. Es ist in kalter, wäßriger Sodalösung unlöslich. Erst bei längerem Erwärmen tritt Lösung ein. Diese Lösung wird erwartungsgemäß von verdünnter sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung allmählich oxydiert.

II. Addition des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} an Acetylen-dicarbonsäure.

Man gibt 1 g Kohlenwasserstoff C_8H_{12} unter Kühlen zu einer ätherischen Lösung von 1 g Acetylen-dicarbonsäure und läßt diese Lösung über Nacht im Eisschrank stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Addukt aus den Komponenten als schwach gelbgefärbte Krystallmasse vom Schmelzp. 175—176° abgeschieden. Da es sehr zersetzlich ist, wurde von einer Reinigung abgesehen und das rohe Präparat direkt für den folgenden Versuch verwandt.

Hydrierung zur Δ^1-ungesättigten Säure (XIX).

3,7 g rohes Addukt werden in Sodalösung aufgelöst und diese Lösung wird 2-mal ausgeäthert. Der in dem Wasser gelöste Äther wird durch Evakuieren entfernt und dann die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit einem Palladiumkolloid-Katalysator partiell hydriert. Nach 6 Stunden kommt die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand; es sind dann 350 ccm Wasserstoff absorbiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure nimmt man die abgeschiedene Säure in Äther auf, filtriert die Ätherlösung vom Katalysator ab und trocknet sie mit Natriumsulfat. Beim Verdunsten des Äthers bleibt die Δ^1-ungesättigte Säure (XIX) als weiße

[1]) Vgl. Alder u. Schneider, A. 524, 189 (1936).

Krystallmasse zurück, die beim Umkrystallisieren aus Acetonitril in feinen, weißen Nadeln erhalten wird. Schmelzp. 178—179°.

4,355 mg Subst.: 10,281 mg CO_2, 2,900 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224) Ber. C 64,3 H 7,1 Gef. C 64,4 H 7,4.

Hydrierung der Δ^1-ungesättigten Säure XIX zur Perhydroverbindung:

Eine Lösung von 1,2 g Δ^1-Säure (XIX) in Eisessig wird mit Platindioxyd als Katalysator hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff ist nach 5 Stunden aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Eisessigs erhitzt man den Rückstand kurz mit Acetylchlorid zum Sieden und dunstet die Lösung i. V. über Kaliumhydroxyd ein. Das als weiße Krystallmasse zurückbleibende Anhydrid wird aus Petroläther umgelöst und schmilzt dann bei 184—185°. Es erweist sich als identisch mit dem oben bereits beschriebenen, durch Hydrierung aus der Δ^4-Verbindung (XV) erhaltenen Anhydrid (XVI).

III. Addition des Kohlenwasserstoffes C_8H_{12} an Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester. Addukt (XVIII).

In einem kleinen Rundkolben werden 3,7 g Acetylen-dicarbonsäurediäthylester mit 2 g Kohlenwasserstoff C_8H_{12} zusammengegeben. Hierbei erwärmt sich das Reaktionsgemisch, ohne jedoch ins Sieden zu geraten. Es wird 1 Stunde unter Rückfluß in einem Ölbad bei 260—280° zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt keine merkliche Gasabspaltung ein. Das Addukt wird i. V. destilliert und geht dabei einheitlich bei 174—175° unter 20 mm Druck über. Im Kolben bleibt nur ein geringer Rückstand.

Hydrierung zum Δ^1-ungesättigten Ester (entsprechend (XIX).

4,8 g des vorstehenden Adduktes werden in Methanol gelöst und mit Palladium-kolloid als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach einigen Stunden ist die für *eine* Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wird i. V. eingedampft und der zurückbleibende Ester alsdann destilliert; er geht bei 182—183° über (17 mm). Der Ester bildet ein fast farbloses Öl, das nicht krystallisiert.

Verseifung: 4 g Ester werden mit starker methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Anfangs scheidet sich etwas Kaliumsalz ab. Es wird durch Zugabe von einigen ccm Wasser wieder in Lösung gebracht. Nach Beendigung der Verseifung versetzt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, äthert die dunkelbraun gefärbte Lösung 2-mal alkalisch aus, säuert sie dann mit Salzsäure an und nimmt schließlich die ausfallende Säure in Äther auf. Nach dem

Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther auf dem Wasserbad verjagt und die zurückbleibende Δ^1-Säure aus Acetonitril umkrystallisiert. Sie zeigt dann den Schmelzp. 178—179° der oben bereits beschriebenen ungesättigten Säure (XIX) und erweist sich durch Mischprobe mit jener als identisch.

Δ^1-Anhydrid (entsprechend XIX). 1 g Δ^1-Säure wird mit Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei geht sie vollständig in Lösung. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid wird i. V. über Kalilauge abgedunstet und hinterläßt das Δ^1-Anhydrid zunächst als Öl, das allmählich krystallinisch erstarrt.

Zur Analyse wurde es 2-mal aus Petroläther umgelöst und bildet dann klare, durchsichtige Nadeln vom Schmelzp. 61—62°.

5,054, 5,150 mg Subst.: 13,000, 13,250 mg CO_2, 3,042, 3,060 mg H_2O.
$C_{12}H_{14}O_3$ (206) Ber. C 70,0 H 6,8
Gef. „ 70,0, 70,1 „ 6,7, 6,6.

C. Dien-synthesen mit α-Camphylsäure-methylester.

I. Addition von α-Camphylsäure-methylester an Maleinsäure-anhydrid, Addukt XXII.

Äquivalente Mengen von α-Camphylsäure-methylester (Siedep.$_{13}$ 80—82°) und Maleinsäure-anhydrid werden 6 Stunden lang in Benzollösung unter Rückfluß gekocht. Hierauf wird das Benzol i. V. abdestilliert. Um den farblosen, krystallinen Rückstand von nicht umgesetztem Maleinsäure-anhydrid zu befreien, wird er mit kaltem Wasser verrieben. Das zurückbleibende Anhydrid (XXII) wird auf Ton abgepreßt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin bei 115°.

4,778 mg Subst.: 11,165 mg CO_2, 2,580 mg H_2O.
$C_{14}H_{16}O_5$ (264) Ber. C 63,7 H 6,1 Gef. C 63,7 H 6,0.

Freie Säure. Eine Probe des Adduktes wird durch vorsichtiges Erwärmen in verdünnter Sodalösung in das Natriumsalz überführt. Beim Ansäuern der Lösung fällt die freie Säure sofort krystallinisch aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 195°.

Brom-lacton-monocarbonsäure. Eine Probe der freien Säure wird in 30—40 ccm heißem Wasser gelöst und unter gutem Rühren bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt. Beim langsamen Abkühlen fällt die Brom-lacton-säure zum größten Teil krystallin aus. Man nimmt sie in Äther auf und erhält sie nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers als farblose Krystallmasse. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin (mittelsiedend) bei 185°.

4,750, 4,845 mg Subst.: 8,150, 8,280 mg CO_2, 1,920, 2,092 mg H_2O. — 10,800 mg Subst.: 6,050 mg AgBr.

$C_{14}H_{17}O_6Br$ (361)	Ber.	C 46,5	H 4,7	Br 22,7
	Gef.	„ 46,8, 46,6	„ 4,5, 4,8	„ 23,8.

Brom-lacton-säure-methylester. Eine Probe der Brom-lacton-säure wird mit Diazomethan in den Methylester verwandelt. Der Ester zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmelzp. 172°.

Katalytische Hydrierung des Adduktes XXII *zur Dihydro-verbindung* (XXIV).

Eine Probe des Adduktes (Schmelzp. 115°) wird in Eisessig gelöst und mit Platin-dioxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird in kurzer Zeit aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs bleibt ein klares Öl zurück, das beim Verreiben mit Ligroin sofort krystallinisch erstarrt. Das Hydrierungsprodukt (XXIV) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin bei 94—95°.

4,127 mg Subst.: 9,58 mg CO_2, 2,55 mg H_2O. — 3,942 mg Subst.: 3,40 mg AgJ.

$C_{14}H_{18}O_5$ (282)	Ber.	C 63,1	H 6,8	$1OCH_3$ 11,0
	Gef.	„ 63,3	„ 6,9	„ 11,4.

II. Addition von α-Camphylsäure-methylester an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester.

Tricarbonsäure-trimethylester (entsprechend XXV).

4,5 g α-Camphylsäure-methylester werden im Einschlußrohr mit 5 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und 5 g Äther 10 Stunden auf 110—115° erhitzt. Bei der Destillation des Rohrinhaltes i. V. erhält man unter 3 mm Druck das Addukt als zähflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl vom Siedep. 162—165°, das beim Anreiben vollkommen durchkrystallisiert. Ausbeute 7,8 g.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 66—67° und steigt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther (unter Tierkohlezusatz) auf 72° an.

5,006, 4,714 mg Subst.: 11,46, 10,82 mg CO_2, 2,86, 2,82 mg H_2O. — 3,715 mg Subst.: 8,30 mg AgJ.

$C_{16}H_{20}O_8$ (308)	Ber.	C 62,3	H 6,5	$3OCH_3$ 30,2
	Gef.	„ 62,4, 62,6	„ 6,4, 6,7	„ 29,5.

Partielle katalytische Hydrierung zur Δ^1-Verbindung (entsprechend XXVI).

10 g des doppelt ungesättigten Adduktes (entsprechend XXV) werden in Alkohol gelöst und mit Pd-$CaCO_3$-Katalysator[1]) in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Zugabe einer kleinen Portion von einem schon einmal zur Reduktion verwandten Katalysator springt die Hydrierung sofort an und in 45 Minuten ist die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Bei weiterem Schütteln und nach Zugabe von etwas neuem Katalysator tritt ein Fortschritt der Hydrierung ein.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols i. V. bleibt der einfach ungesättigte Ester als Öl zurück. Beim Anreiben wird er krystallin und kann durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin und wenig Essigester unter Kühlung in einer Kältemischung in wohlausgebildeten, durchsichtigen Platten vom Schmelzp. 45—46° erhalten werden.

Versuch einer Addition von Phenylazid. Äquimolekulare Mengen des Δ^1-ungesättigten Dimethylesters (entsprechend XXVI) und Phenylazid wurden zusammengegeben und bis zur Lösung der Komponenten mit der gerade ausreichenden Menge Essigester versetzt. Nach 30-tägigem Stehen waren Anzeichen einer Hydrotriazol-bildung nicht festzustellen.

Partielle Verseifung zum Tricarbonsäure-monomethylester.

Eine Probe des Δ^1-ungesättigten Esters (entsprechend XXVI) wird 2 Stunden mit einer 20-proc. methylalkoholischen Kalilauge zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Reaktionsflüssigkeit 2-mal ausgeäthert, mit HCl angesäuert, i. V. bis zur beginnenden Abscheidung des Tricarbonsäure-monomethylesters eingedampft und dann schließlich 2-mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers bleibt der Tricarbonsäure-monomethylester zunächst als Öl zurück, das in einem warmen Gemisch von Essigester und Ligroin aufgenommen wird. Beim Erkalten scheidet sich der Δ^1-Tricarbonsäure-monomethylester als farblose Krystallmasse vom Schmelzp. 204° ab. Er erweist sich erwartungsgemäß gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung als ungesättigt.

4,770 mg Subst.: 10,43 mg CO_2, 2,64 mg H_2O. — 3,601 mg Subst.: 3,03 mg AgJ.

$C_{14}H_{18}O_6$ (282)	Ber.	C 59,6	H 6,4	$1OCH_3$ 11,0
	Gef.	„ 59,6	„ 6,2	„ 11,1.

III. Addition von α-Camphylsäure-methylester an die freie Acetylen-dicarbonsäure.

1,5 g α-Camphylsäure-methylester und 1,2 g Acetylen-dicarbonsäure werden in Äther gelöst und 12 Stunden lang im Bombenrohr auf 100°

[1]) Busch u. Stöve, B. **49**, 1064 (1916).

erhitzt. Die ätherische Reaktionsflüssigkeit wird 3-mal mit verdünnter Sodalösung extrahiert. Man säuert die vereinigten Sodaauszüge an und äthert sie erschöpfend aus. Die Ätherlösung, die das Addukt von α-Camphylsäure-ester an Acetylen-dicarbonsäure enthält, wird zunächst zur Entfernung von unveränderter Acetylen-dicarbonsäure mit Wasser gewaschen. Man entzieht alsdann dem Äther das Addukt mit reiner Sodalösung und hydriert die Lösung des Natriumsalzes mit Palladium-Kolloid als Katalysator. Hierbei wird nur eine der beiden Doppelbindungen des Adduktes, diejenige in Δ^4 Stellung, reduziert. Die Δ^1-ungesättigte Säure erhält man beim Ansäuern und Ausäthern der Sodalösung. Beim Abdampfen des vorher getrockneten Äthers bleibt sie krystallinisch zurück. Sie läßt sich durch Umlösen aus Essigester rein erhalten und schmilzt dann bei 210°. Gegen eine sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung erweist sich die Säure als ungesättigt.

5,231 mg Subst.: 11,49 mg CO_2, 3,09 mg H_2O. — 4,703 mg Subst.: 3,99 mg AgJ.

$C_{14}H_{18}O_6$ (282)	Ber.	C 59,6	H 6,4	$1OCH_3$ 11,0
	Gef.	„ 59,9	„ 6,6	„ 11,2.

Anhydrid. Eine Probe der eben beschriebenen Δ^1-Säure wird durch 1-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid in ihr Anhydrid überführt. Wird das Essigsäure-anhydrid i. V. abdestilliert, so hinterbleibt ein Öl, das beim Anreiben allmählich krystallinisch erstarrt. Das Anhydrid bildet nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin farblose Krystalle vom Schmelzp. 119°.

4,316 mg Subst.: 10,08 mg CO_2, 2,43 mg H_2O. — 3,832 mg Subst.: 3,42 mg AgJ.

$C_{14}H_{16}O_5$ (264)	Ber.	C 63,6	H 6,1	$1OCH_3$ 11,7
	Gef.	„ 63,7	„ 6,3	„ 11,8.

D. Dien-synthesen mit β-Camphylsäure-methylester.

Der Methylester der β-Camphylsäure (Siedep.$_{12-13}$ 83—85°) wurde entweder durch Umsetzung der β-Camphylsäure mit einer ätherischen Diazomethanlösung erhalten oder, wie oben[1]) beschrieben, durch Depolymerisation des Di-β-camphylsäure-dimethylesters.

1. Addition von β-Camphylsäure-methylester an Maleinsäure-anhydrid; Addukt XXIII.

4 g β-Camphylsäure-methylester werden mit 4 g Maleinsäure-anhydrid und 10 g Benzol 8 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt das Addukt als Öl zurück, das beim Verreiben mit Wasser vollkommen krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung des im Überschuß angewandten Maleinsäure-anhydrids wird

[1]) Vgl. die erste der beiden vorangehenden Abhandlungen.

das körnige Addukt noch 2-mal mit Wasser verrieben und dann abgesaugt. Die rein weiße Krystallmasse des so vorbehandelten Adduktes XXIII schmilzt bei 128°. Ausbeute 6,2 g.

Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin unter Tierkohlezusatz steigt der Schmelzpunkt auf 132—133°.

4,888 mg Subst.: 11,43 mg CO_2, 2,71 mg H_2O. — 3,621 mg Subst.: 3,02 mg AgJ.

$C_{14}H_{16}O_5$ (264)	Ber.	C 63,6	H 6,1	$1OCH_3$	11,7
	Gef.	„ 63,8	„ 6,2	„	11,0.

Versuch einer katalytischen Hydrierung. 2 g des Adduktes XXIII wurden 2 Tage lang in Eisessiglösung mit PtO_2 als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes konnte das Addukt zu 90 Proc. unverändert wiedererhalten werden. Anzeichen einer teilweise erfolgten Hydrierung waren nicht festzustellen.

Versuch einer Addition von Phenylazid. Eine Probe des Adduktes (XXIII) wurde mit der äquivalenten Menge Phenylazid und der zur Lösung der Komponenten gerade ausreichenden Menge Essigester ein halbes Jahr lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren Anzeichen einer Hydrotriazol-bildung nicht festzustellen.

Freie Säure (entsprechend XXIII). Beim Erwärmen mit wäßrigem Alkalicarbonat geht das Addukt XXIII langsam in Lösung. Beim Ansäuern dieser Lösung mit HCl fällt die freie Säure nur zum Teil krystallinisch aus. Die saure Lösung wird deshalb i. V. zur Trockne eingedampft und der staubtrockne Salzrückstand mehrfach mit Acetonitril ausgekocht. Beim Abkühlen krystallisiert die Säure in weißen lockeren Blättchen aus, die bei 165° schmelzen.

Brom-lacton-säure. Eine Probe des Adduktes (XXIII) wird in Kaliumcarbonatlösung aufgenommen und dann bei Wasserbadtemperatur unter Rühren mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach dem Ansäuern mit HCl fällt die Brom-lacton-säure krystallinisch aus. Sie wird abgesaugt und stellt nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator ein schneeweißes Pulver vor, das bei 219° (unter Zers.) schmilzt. Die Brom-lacton-säure ist offenbar[1]) nicht einheitlich, da durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Acetonitril eine Spitzenfraktion vom Schmelzpunkt 230° herausgearbeitet werden konnte.

4,714 mg Subst.: 8,09 mg CO_2, 1,98 mg H_2O. — 5,104 mg Subst.: 2,57 mg AgBr. — 3,302 mg Subst.: 2,13 mg AgJ.

$C_{14}H_{17}O_6Br$ (361)	Ber.	C 46,5	H 4,7	Br 22,2	$1OCH_3$	8,6
	Gef.	„ 46,8	„ 4,7	„ 21,4	„	8,5.

[1]) Die unsymmetrische Struktur des Adduktes XXIII läßt die Entstehung von 2 strukturisomeren Brom-lacton-säuren voraussehen.

[Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 9. Oktober 1939.)

Acridin und Acetylendicarbonsäureester.

XXXIII. Mitteilung über Dien-Synthesen;

von *Otto Diels* und *Wolfgang Ernst Thiele.*

Eine Untersuchung des *Acridins* in seinem Verhalten gegen *Acetylen-dicarbonsäureester* schien uns deswegen lohnend, weil es einerseits als Strukturverwandter des Anthracens, andererseits als Pyridin-Derivat aufzufassen ist. Anthracen und Pyridin zeigen nun aber, wie an einem umfangreichen experimentellen Material gezeigt werden konnte[1]), gegen Acetylenester ein zwar charakteristisches, aber voneinander abweichendes Verhalten. Es ließ sich daher nicht voraussehen, wie der Reaktionsverlauf beim Acridin sein würde.

Wie aus dem folgenden hervorgeht, ist er recht verwickelt: Zwar konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß die beim Anthracen und Pyridin beobachteten Reaktionen auch beim Acridin stattfinden, aber sie erfahren durch die Eigenart dieser Verbindung nach verschiedenen Richtungen hin nicht unwesentliche Änderungen.

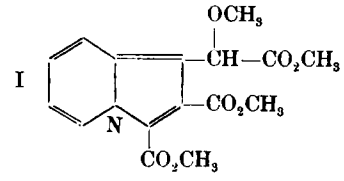
1. Adduktbildung in alkoholischer Lösung.

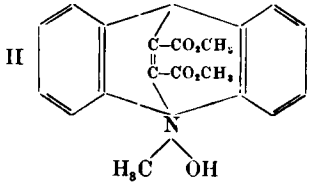
O. Diels und R. Meyer[2]) konnten den Reaktionsverlauf zwischen Pyridin und Acetylenester in *methylalkoholischer* Lösung in der Weise deuten, daß — unter der Wirkung der Base — zunächst 2 Moleküle Acetylenester zu einer „ungesättigten Kette" zusammentreten, daß dann weiter an diese 1 Mol. $CH_3.OH$ angelagert und daß schließlich das

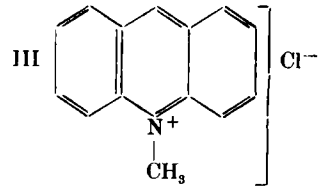
[1]) A. **486**, 191 (1931); **513**, 145 (1934); **498**, 16 (1932); **505**, 103 (1933); **510**, 87 (1934); **513**, 129 (1934); **516**, 45 (1935); **519**, 140 (1935); **525**, 73 (1936); **530**, 68 (1937).

[2]) A. **513**, 129 (1934).

so entstehende Produkt mit dem Pyridin zu einem Derivat des „Indolizins“ (I) verankert wird. Ein derartiger Reaktionsverlauf wird beim *Acridin* nicht beobachtet. Es lagert





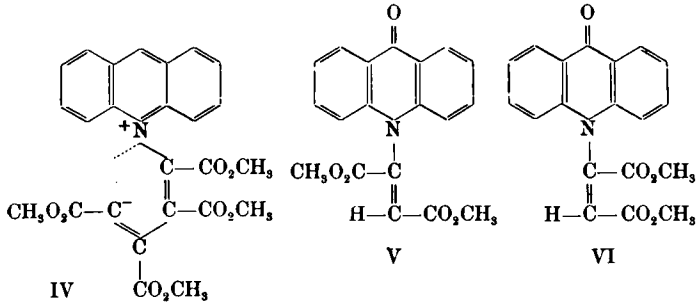


vielmehr unter den genannten Bedingungen nur 1 Molekül Acetylenester neben dem des betreffenden Alkohols an. Die Struktur der hierbei entstehenden Verbindungen scheint so zu sein, daß der Acetylenester — wie beim Anthracen — in 9,10-Stellung brückenartig eingelagert und der Alkohol an das N-Atom gebunden ist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Formulierung (II) ergibt sich daraus, daß der angelagerte Alkohol sich leicht abdissoziieren läßt und daß sich unter der Wirkung von Salzsäure das Chlorid III bildet. Die Beobachtung, daß neben dem *rot* gefärbten Hauptprodukt der Reaktion (II) ein *gelb* gefärbtes Nebenprodukt in sehr kleiner Menge auftritt, ist vorläufig nicht näher verfolgt worden.

2. Adduktbildung in Dioxan- und in Äther-Lösung.

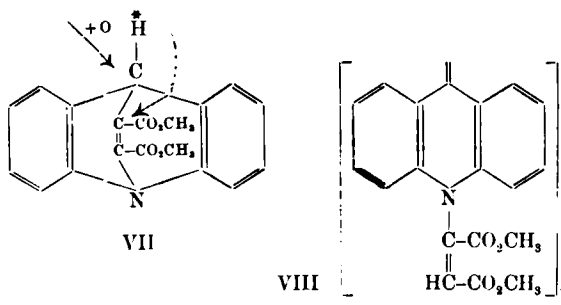
Das Hauptprodukt ist unter diesen Bedingungen eine prachtvoll krystallisierende, rot gefärbte Verbindung, die die Reaktionspartner im Verhältnis 2 Acetylenester : 1 Acridin enthält und ihrem Verhalten nach zu den früher bei den Pyridin- und Chinolin-Basen eingehend studierten *„labilen Addukten“* gehören dürfte. Wir geben ihr daher Strukturformel IV. Gleichzeitig wird die Entstehung einer *hellgelben* Verbindung beobachtet, die nur 1 Mol. Acetylenester und

an Stelle von 1 H- 1 O-Atom enthält (V). Sie wird durch heißes Pyridin in ein *orange* gefärbtes Isomeres umgelagert (VI), das sich auch aus dem „roten Methanol-Addukt" (II) beim längeren Stehen an der Luft oder durch Behandlung mit H_2O_2 unter Austritt des angelagerten Alkohols bildet. Vermutlich ist es die *cis-Form* der Verbindung V.



IV V VI

Wir fassen die zur Entstehung der Verbindungen V und VI führenden Vorgänge so auf, daß es zunächst zur Bildung eines Adduktes aus 1 Mol. Acridin mit 1 Mol. Acetylenester kommt, der in derselben Art wie beim Anthracen als Brücke eingelagert ist (VII):



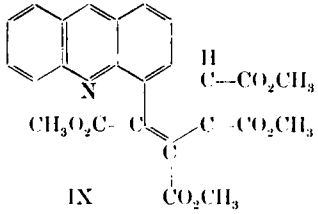
VII VIII

Einerseits nun durch die Neigung des Acridins zum Übergang in *Acridon*, andererseits durch das Bestreben der „Brücke", sich unter Aufnahme des H-Atoms zum Malein- bzw. Fumar-typus zu hydrieren, finden dann die geschilderten Übergänge statt, die sich mit großer Leichtigkeit abspielen.

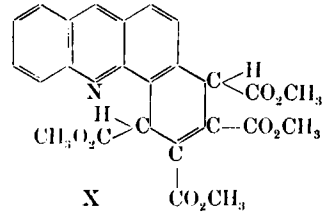
Bei der Bildung des „orangen Adduktes“ (VI) unter der Wirkung von H_2O_2 tritt noch eine hochschmelzende, *lebhaft braunrot* gefärbte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}O_4N$ — aber von der doppelten Molekulargröße — auf. Auch für ihre Entstehung wird die intramolekulare Dehydrierung durch die sich dabei von der einzelnen Haftstelle ablösende Brücke das Entscheidende sein. Hierdurch kommt es unter Verkettung zweier Acridin-Komplexe durch eine Doppelbindung zu dem Di-acriden VIII.

Die früher beschriebenen, bei der Addukt-Bildung der Pyridinbasen (Pyridin, α-Picolin, Chinolin, Chinaldin, Isochinolin u. a.) mit Acetylenester *primär* entstehenden „labilen Addukte“ sind sämtlich dadurch ausgezeichnet, daß sie sich — insbesondere unter der Wirkung von Säuren — „stabilisieren“, wobei sie in Derivate des Chinolizins übergehen.

Es war daher anzunehmen, daß auch das „rote Acridin-Acetylenester-Addukt“ (IV) durch Säuren unter „Stabilisierung“ umgelagert wird. Dies findet tatsächlich mit Leichtigkeit statt, aber je nach der Art des zur Verwendung kommenden Mittels entstehen dabei verschiedene Produkte: Unter der Wirkung von *kalter konz. Schwefelsäure* bildet sich ein *farbloses* Isomeres, bei dem möglicherweise die zunächst am N-Atom „labil“ verankerte Kette in einen aromatischen Kern wandert (IX) und dann unter Wasserstoffverschiebung — etwa im Sinne von X — die Bildung eines 4. Ringes veranlaßt:

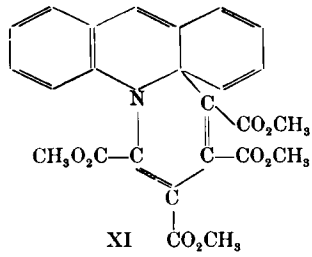


IX



X

Die Stabilisierung durch wasserfreie *Ameisensäure* führt dagegen zu einem Addukt von ausgesprochen *oranger* Farbe, das in seinem Bau — nach den früher bei den erwähnten Basen gemachten Erfahrungen — dem *Chinolizin-typus* entspricht (XI):

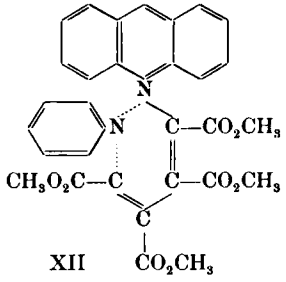


XI

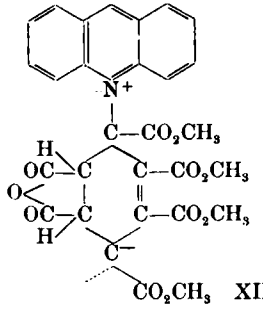
Das Hauptinteresse der vorliegenden Untersuchung hat sich auf ein näheres Studium des „labilen roten Adduktes" (IV) konzentriert, das abgesehen von seiner Neigung zur „Stabilisierung" und seinem glatten Übergang in ein charakteristisches *Hydrazid* durch eine Reihe bemerkenswerter *Additionsreaktionen* auffällt.

Es vermag nämlich mit Basen, wie z. B. *Pyridin* und *Isochinolin*, ferner mit *p-Chinon*, *Maleinsäure-anhydrid* und *Azo-dicarbonsäureester* unter Adduktbildung glatt zu reagieren. Unter der Voraussetzung, daß das durch IV wiedergegebene Strukturbild richtig ist, bieten sich für einen Addenden — wenn man die weitere Möglichkeit seiner Angliederung durch „substituierende Addition" außer acht läßt — nicht weniger als 3 Möglichkeiten der An- bzw. Einlagerung. Denn nicht bloß im mittleren Kern des Acridins, sondern auch in der am N-Atom hängenden „ungesättigten Kette" sehen wir die für eine Adduktbildung wesentliche „Dien-Anordnung". Außerdem aber scheint es denkbar, daß durch Verknüpfung des ungesättigten (+)-Acridin-N-Atoms mit dem gleichfalls ungesättigten (−)-C-Atom der „Kette" durch Einlagerung eines geeigneten Addenden eine — lockere — Adduktbildung erfolgt. Nimmt man einen derartigen Reaktionsverlauf für die Bildung der mit den Pyridinbasen entstehenden Addukte an, so wäre z. B. das mit Pyridin nach XII zu formulieren.

Daß derartige Systeme nicht besonders stabil sein werden, liegt auf der Hand; beim längeren Kochen dieser Addukte in Lösungsmitteln beobachtet man daher eine langsame Abspaltung der eingelagerten Basen.



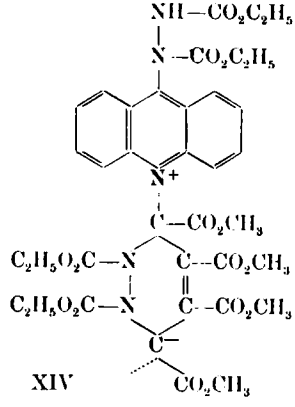
XII



XIII

Ganz anderer Art dürften die aus *p-Chinon*, *Maleinsäure-anhydrid* und aus *Azo-dicarbonsäureester* hervorgehenden Addukte sein. Wollte man auch bei diesen eine *Ein*lagerung der eben geschilderten Art annehmen, so würden 7-gliedrige Ringe entstehen, deren Bildung unwahrscheinlich ist. Wir vermuten daher, daß in diesen Fällen eine *normale Diensynthese* in der Weise vor sich geht, daß der Zustand der durch freie elektrische Ladungen gekennzeichneten Polarität auch nach Bildung der neuen Ringsysteme (XIII und XIV) erhalten bleibt.

Beim *Azo-dicarbonsäureester* werden dabei *zwei* Moleküle angelagert; das eine offenbar in der Art, wie z. B. das Maleinsäure-anhydrid (XIII), das andere dagegen unter Wasserstoffverschiebung und Ausbildung des Hydrazotypus, wahrscheinlich in Stellung 9 des Acridinkerns (XIV):



XIV

Die ausgesprochene Neigung des Azoesters zur „substituierenden Addition" und zum Eintritt in aromatische und andere Ringsysteme ist vor langer Zeit von O. Diels und Mitarbeitern[1]) an so vielen Beispielen gezeigt worden, daß sein Verhalten im vorliegenden Fall keineswegs überraschend ist.

Schließlich sei noch über den Verlauf der *Reduktion* beim „*orangen*" (VI) und bei dem „*hellgelben*" (V) Addukt — die, wie bereits bemerkt, als *cis-trans*-Isomere erscheinen — berichtet. Sie gehen dabei beide in *dieselbe* Verbindung über, in der nach dem Ergebnis der Analyse und der Mol.-Gew.-Bestimmung der Rest des Malein- bzw. Fumaresters von VIII in den des Bernsteinsäureesters übergegangen ist, und 2 Acridinkerne durch Wegreduktion der Acridin-O-Atome durch Doppelbindung zu einem *Diacriden* zusammengetreten sind[2]).

Die vorliegende Untersuchung, die uns sowohl in präparativer Hinsicht wie für den Verlauf der Dien-Synthese bei komplizierteren, heterocyclischen Systemen manche Anregung zu bieten scheint, wird fortgesetzt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* erlauben wir uns für die uns gewährte Unterstützung unseren ergebenen Dank auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

Addukte aus Acridin und Acetylen-dicarbonsäureester.

A. *Rotes Methanol-Addukt* (II) (*Schmelzp. 104°*) *und gelbes Methanol-Addukt* (*Schmelzp. 118°*).

Wird eine Lösung von 17,9 g Acridin in 80 ccm Methylalkohol mit 12,5 ccm Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester vermischt, so nimmt sie sehr bald eine rötliche Farbe an. die sich im Laufe von ein bis zwei Tagen nach Blutrot vertieft. Beim Aufbewahren der Lösung im Kühlschrank

[1]) B. **54**, 213 (1920). — A. **429**, 1 (1922). — B. **53**, 1524, 2443 (1922); **56**, 561 (1923). — A. **450**, 237 (1926) u. a.

[2]) Vgl. dazu B. **39**, 2720 (1906); **42**, 1176 (1909); **62**, 1065 (1929); **63**, 761 (1930). — J. pr. (2) **143**, 227 (1935); **153**, 233 (1939).

scheidet sich nach dieser Zeit ein dicker, ziegelroter Krystallbrei ab, dessen Menge nach dem Abtrennen von der Mutterlauge und vorsichtigem Waschen mit wenig eisgekühltem Methylalkohol etwa 26—30 g beträgt.

Zur Analyse wurde die so gewonnene Substanz nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und über Chlorcalcium i. V. getrocknet. Die rhombischen Krystalle sind prächtig rot gefärbt und schmelzen bei 104°.

5,474, 4,473 mg Subst.: 13,640, 11,145 mg CO_2, 2,700, 2,250 mg H_2O. — 3,041, 3,092 mg Subst.: 0,100 (22,5°, 766 mm), 0,106 (23°, 766 mm) ccm N. — 3,021, 3,270 mg Subst.: 5,870, 6,545 mg AgJ.

	$C_{20}H_{19}O_5N$			
Ber.	C 67,99	H 5,37	N 3,96	OCH_3 26,4
Gef.	„ 67,96, 67,95	„ 5,52, 5,63	„ 3,99, 3,83	„ 25,7, 26,5.

Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Einengen auf die Hälfte und beim weiteren Aufbewahren im Kühlschrank nach einigen Tagen ein Gemisch der soeben beschriebenen roten mit *hellgelben* Krystallen ab. Falls die Krystallisation nicht gestört wird, bilden sich beide Arten so gut aus, daß sie sich durch Auslesen trennen lassen. Die gelbgefärbte Verbindung wurde zur Analyse noch 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildet dann schöne, hellgelbe Skalenoeder vom Schmelzp. 118°. Ausbeute: 0,3—0,6 g.

4,935, 5,058 mg Subst.: 12,325, 12,610 mg CO_2, 2,450, 2,510 mg H_2O. — 3,247, 3,049 mg Subst.: 0,113 (28,5°, 750 mm), 0,109 (29°, 750 mm) ccm N. — 2,923, 3,270 mg Subst.: 5,890, 6,200 mg AgJ.

	$C_{20}H_{19}O_5N$			
Ber.	C 67,99	H 5,37	N 3,96	OCH_3 26,4
Gef.	„ 68,16, 68,03	„ 5,56, 5,57	„ 3,89, 3,99	„ 26,63, 25,06.

B. *Rotes* (IV) *und hellgelbes* (V) *Addukt Acridin-Acetylendicarbonsäureester.*

Beim Vermischen einer Lösung von 35,8 g Acridin in 200 ccm Dioxan mit 48 ccm Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester nimmt diese alsbald eine dunkelrote Farbe an. Nach zwei Tagen wird das Dioxan i. V. abdestilliert und der dunkelrote ölige Rückstand mit 200 ccm Methylalkohol mehrere Stunden geschüttelt. Hierbei wird er krystallinisch

und ergibt 55—65 g rote Krystalle. Sie bilden ein Gemenge von zwei Substanzen, die durch fraktionierte Krystallisation aus Acetonitril getrennt werden können. Relativ schwerer löslich ist darin eine hellgelbe Substanz — das hellgelbe Addukt —, die in einer Menge von etwa 10—15 g gewonnen wird. Aus Acetonitril umkystallisiert und i. V. über $CaCl_2$ getrocknet, bildet sie prächtige, durchsichtige, sechseckige Säulen, die bei 222—223° schmelzen

4,768, 4,722 mg Subst.: 11,840, 11,725 mg CO_2, 1,920, 1,870 mg H_2O. — 3,506, 3,325 mg Subst.: 0,129 (23,5°, 758 mm), 0,118 (23,5°, 758 mm) ccm N. — 2,889, 3,552 mg Subst.: 3,970, 5,120 mg AgJ.

	$C_{19}H_{15}O_5N$			
Ber.	C 67,7	H 4,44	N 4,16	OCH_3 18,4
Gef.	„ 67,72, 67,71	„ 4,51, 4,43	„ 4,22, 4,07	„ 18,87, 19,05.

Aus den tiefroten Acetonitril-Mutterlaugen scheiden sich große, rubinrote, sechseckige Krystalle in einer Menge von etwa 40—50 g ab. Sie wurden zur Analyse zunächst aus Acetonitril, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert, i. V. über $CaCl_2$ getrocknet und schmelzen dann bei 164—165°.

5,442, 4,789 mg Subst.: 12,895, 11,350 mg CO_2, 2,270, 2,010 mg H_2O. — 3,180, 3,542 mg Subst.: 0,080 (24°, 758 mm), 0,095 (25°, 758 mm) ccm N. — 3,487, 2,732 mg Subst.: 6,870, 5,530 mg AgJ.

	$C_{25}H_{21}O_8N$			
Ber.	C 64,7	H 4,54	N 3,02	OCH_3 26,4
Gef.	„ 64,62, 64,63	„ 4,67, 4,70	„ 2,88, 3,06	„ 26,04, 26,75.

Bei Verwendung von *Äther* als Lösungsmittel bei der Reaktion zwischen Acridin und Acetylen-ester entsteht in etwa $^2/_3$ der Ausbeute das „hellgelbe Addukt", während sich das „rote Addukt" nur in geringerer Menge bildet. Außerdem wird dabei noch die Entstehung einer weiteren Substanz („*orangefarbenes Addukt*") beobachtet.

C. *Orangefarbenes Addukt* (VI).

a) Überläßt man das rote Methanoladdukt oder dessen Lösung in Methylalkohol einige Wochen an der Luft sich selbst, so wandelt sich die rote Farbe allmählich in eine braune um. Beim Umkrystallisieren der so verfärbten Krystalle aus Methylalkohol bzw. beim Eindunsten der braunen Lösung erhält man ein braungefärbtes Produkt, das sich beim Umlösen aus Methylalkohol unter Tierkohle-Zusatz in leuchtend orange gefärbten Krystallen abscheidet.

b) Wird eine Lösung von 17,9 g Acridin in 120 ccm Methylalkohol mit 15 ccm Perhydrol p. a. und 12 ccm Acetylenester versetzt, so scheidet sich innerhalb einiger Tage eine geringe Menge „hellgelbes Addukt" ab, und beim Einengen der Lösung erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das „orangefarbene Addukt".

c) Löst man das „hellgelbe Addukt" in wenig heißem Pyridin, so krystallisiert nach einiger Zeit *ausschließlich* das „orangefarbene Addukt" aus.

Zur Analyse wurde es mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei sehr raschem Erhitzen bei 142—143°. Erhitzt man es dagegen langsam, so wandelt es sich in citronengelbe Krystalle um, die bei 161° schmelzen, aber beim Umkrystallisieren aus Methanol wieder in die bei 143° schmelzenden übergehen. Es dürfte wohl Dimorphie vorliegen.

5,073, 4,797 mg Subst.: 12,605, 11,920 mg CO_2, 2,100, 2,010, mg H_2O — 3,409, 3,585 mg Subst.: 0,129 (23°, 744 mm), 0,134 (24°, 744 mm) ccm N. — 4,133 mg Subst.: 5,770 mg AgJ.

	$C_{19}H_{15}O_5N$			
Ber.	C 67,7	H 4,44	N 4,16	OCH_3 18,4
Gef.	„ 67,76, 67,76	„ 4,63, 4,69	„ 4,27, 4,21	„ 18,44.

D. *Bildung eines weiteren „roten Adduktes"* (VIII) *neben dem „orangefarbenen Addukt"* (VI).

d) Werden 30 g „rotes Methanoladdukt" (I) in 200 ccm Methylalkohol mit 20 ccm Perhydrol 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, so scheiden sich beim Abkühlen 1,6 g einer roten Verbindung ab, während sich aus der Mutterlauge in einer Ausbeute von 90—95 Proc. das „orangefarbene Addukt" isolieren läßt. Die rote Verbindung wird aus Essigester nochmals umkrystallisiert, bildet dunkelrote Prismen von schwachem Dichroismus und schmilzt bei 265—266°.

5,193, 4,829 mg Subst.: 13,480, 12,530 mg CO_2, 2,270, 2,150 mg H_2O. — 3,168, 3,134 mg Subst.: 0,122 (22,5°, 764 mm), 0,199 (22,5°, 764 mm) ccm N. 2,928 mg Subst.: 3,920 mg AgJ.

	$C_{19}H_{15}O_4N$			
Ber.	C 70,9	H 4,67	N 4,37	OCH_3 19,4
Gef.	„ 70,79, 70,76	„ 4,89, 4,98	„ 4,47, 4,41	„ 17,7.

Molekulargewichtsbestimmung (Rast): 0,0067 g Subst., 0,1156 g Campher. $\Delta_t = 3{,}7°$.

$C_{38}H_{30}O_8N_2$ Ber. M 642 Gef. M 627.

E. „*Farbloses Addukt*" (X).

Beim Lösen von 5 g rotem Addukt (IV) in 9 ccm konz. Schwefelsäure tritt unter mäßiger Erwärmung Braunfärbung und grüngelbe Fluoreszenz der Lösung ein. Wird sie in 200 ccm Wasser eingegossen, so fällt ein gelbliches Öl aus, das bald krystallinisch wird und eine rosa Farbe annimmt, während die wäßrige Lösung kräftig gelb-grün fluoresziert. Die abgeschiedene Masse wird abfiltriert, auf Ton abgepreßt und mit wenig Acetonitril übergossen, wobei sie sich zunächst verflüssigt, aber bald wieder zu nahezu farblosen Krystallen erstarrt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Acetonitril und nach dem Trocknen i. V. über $CaCl_2$ bei 189—190° schmelzen.

4,718, 4,531 mg Subst.: 11,250, 10,785 mg CO_2, 1,960, 1,860 mg H_2O. — 3,522, 4,719 mg Subst.: 0,095 (22,5°, 764 mm), 0,128 (22,5, 764 mm) ccm N. 3,330 mg Subst.: 6,610 mg AgJ.

	$C_{25}H_{21}O_8N$							
Ber.	C 64,7		H 4,54		N 3,02		OCH_3 26,4	
Gef.	„ 65,03, 64,91		„ 4,65, 4,59		„ 3,13, 3,15		„ 26,2.	

Verseifung des „roten Methanoladduktes" (II). Wird eine Aufschlämmung von 17,7 g „rotem Methanoladdukt" (II) in 75 ccm Methylalkohol nach Zugabe einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 75 ccm Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, so entsteht eine gelbe Lösung, die man noch warm in eine Mischung von 25 ccm konz. Salzsäure mit 75 ccm Wasser einträgt. Dabei scheidet sich ein braunrotes Öl ab, daß beim 2—3-stündigen Erwärmen auf dem Wasserbad krystallinisch wird. Die gelborangefarbenen Krystalle, deren Menge nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton 13 g beträgt, schmelzen zunächst unscharf. Sie wurden daher aus viel Methylalkohol umkrystallisiert, wobei die Farbe sich aufhellt und der Schmelzpunkt bei 240° gefunden wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ er sich auf 241—242° erhöhen.

5,178, 5,235 mg Subst.: 13,710, 13,855 mg CO_2, 1,990, 2,050 mg H_2O. — 3,195, 2,796 mg Subst.: 0,158, 0,137 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$	Ber.	C 72,5	H 4,15	N 5,28	
	Gef.	„ 72,20, 72,17	„ 4,30, 4,38	„ 5,65, 5,60.	

F. *Rotes Äthanoladdukt.*

Eine Lösung von 5,4 Acridin in 30 ccm Äthylalkohol, vermischt mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester färbt sich alsbald tiefrot und scheidet nach mehrwöchigem Aufbewahren im Kühlschrank 5—6 g eines krystallinischen Produktes ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert und über $CaCl_2$ i. V. getrocknet, gegen 71° schmilzt.

5,276, 5,296 mg Subst.: 13,230, 13,295 mg CO_2, 2,870, 2,880 mg H_2O. — 3,119, 2,991 mg Subst.: 0,101, 0,099 ccm N (25°, 761 mm).

$C_{21}H_{21}O_5N$	Ber.	C 68,7	H 5,72	N 3,82
	Gef.	„ 68,39, 68,48	„ 6,09, 6,08	„ 3,71, 3,80.

Die Verbindung wandelt sich an der Luft noch schneller in das „orangefarbene Addukt" (VI) um, als das „rote Methanoladdukt" (II). Beim Umkrystallisieren aus *Methyl*alkohol entsteht daraus das „rote *Methanol*addukt" (II).

G. *Umsetzung des „roten Adduktes"* (IV).

1. *Mit Ameisensäure.* Eine Lösung des „roten Adduktes" in überschüssiger *Ameisensäure* färbt sich beim Erhitzen gelb und nimmt eine grüne Fluoreszenz an. Beim Eindunsten scheidet sich daraus ein rotgelbes Harz ab, das mit Methylalkohol krystallinisch wird und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel orange Krystalle vom Schmelzpunkt 159—160° bildet.

4,779, 4,949 mg Subst.: 11,245, 11,635 mg CO_2, 2,100, 2,190 mg H_2O. — 3,213, 3,868 mg Subst.: 0,088 (19°, 758 mm), 0,105 (19,5°, 758 mm) ccm N. — 4,740 mg Subst.: 9,490 mg AgJ.

	$C_{25}H_{21}O_8N$			
Ber.	C 64,7	H 4,54	N 3,07	OCH_3 26,4
Gef.	„ 64,17, 64,11	„ 4,92, 4,95	„ 3,19, 3,16	„ 26,5.

2. *Mit Hydrazin.* Beim kurzen Aufkochen einer Lösung des „roten Adduktes" in Acetonitril mit *Hydrazinhydrat* schlägt die Farbe in Hellorange um und beim Eindunsten scheiden sich hellorange gefärbte Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton direkt analysiert wurden, da sie in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

5,202, 4,995 mg Subst.: 9,790, 9,390 mg CO_2, 2,330, 2,240 mg H_2O, 0,013, 0,010 mg Rest. — 2,163, 2,139 mg Subst.: 0,474 (26,5°, 743 mm), 0,456 (21,5°, 752 mm) ccm N.

	$C_{21}H_{21}O_4N_9 + 1^1/_2 H_2O$		
Ber.	C 51,4	H 4,90	N 25,7
Gef.	„ 51,45, 51,37	„ 5,03, 5,04	„ 24,4, 24,5.

3. *Mit Pyridin.* Erhitzt man das „rote Addukt" mit wenig *Pyridin* zum Sieden, so scheiden sich nach dem Erkalten schön orange gefärbte Krystalle (XII) ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril bei 123° schmelzen.

5,201, 4,924 mg Subst.: 12,690, 12,000 mg CO_2, 2,330, 2,180 mg H_2O. — 3,454, 3,262 mg Subst.: 0,171 (24°, 744 mm), 0,158 (22,5°, 744 mm) ccm N.

$C_{30}H_{26}O_8N_2$	Ber.	C 66,5	H 4,80	N 5,16
	Gef.	„ 66,54, 66,46	„ 5,01, 4,95	„ 5,57, 5,48.

Beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol wird die Verbindung unter Rückbildung des „roten Adduktes" wieder zersetzt.

4. *Mit Isochinolin.* Löst man das „rote Addukt" in wenig *Isochinolin* und erhitzt die Lösung bis nahezu zum Sieden, so bleibt sie einige Zeit von selbst im Sieden, und man erhält nach dem Abkühlen orangefarbene Krystalle, die, aus Acetonitril umkrystallisiert, bei 205° schmelzen.

5,280, 5,374 mg Subst.: 13,230, 13,480 mg CO_2, 2,340, 2,460 mg H_2O. — 2,831, 3,132 mg Subst.: (0,159 (23°, 769 mm), 0,177 (20°, 769 mm) ccm N.

$C_{36}H_{31}O_8N_3$	Ber.	C 68,3	H 4,90	N 6,64
	Gef.	„ 68,33, 68,40	„ 4,96, 5,12	„ 6,54, 6,65.

Die Spaltung dieser Verbindung durch siedenden Methylalkohol geht wesentlich schwieriger vonstatten, als bei der mit Pyridin gewonnenen.

5. *Mit p-Chinon.* Beim vorsichtigen Zusammenschmelzen des „roten Adduktes" mit *p-Benzochinon* erhält man ein Produkt, das, mit Methylalkohol gewaschen, ein braunoranges, in Methanol sehr schwer lösliches Krystallpulver hinterläßt. Beim Umkrystallisieren aus Acetonitril gewinnt man es in orangebräunlichen Rauten, die bei 232° (unter Zers.) schmelzen.

5,030, 4,748 mg Subst.: 12,035, 11,350 mg CO_2, 1,920, 1,840 mg H_2O. — 3,030, 7,795 mg Subst.: 0,075, 0,184 ccm N (21,5°, 750 mm). — 3,168 mg Subst.: 4,788 mg AgJ.

	$C_{31}H_{25}O_{10}N$			
Ber.	C 65,2	H 4,37	N 2,46	OCH_3 21,7
Gef.	„ 65,25, 65,19	„ 4,27, 4,34	„ 2,83, 2,70	„ 19,97.

6. *Mit Azodicarbonsäureester.* Wird das „rote Addukt" mit *Azodicarbonsäurediäthylester* in Toluol 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, so schlägt die Farbe der Lösung von Rot über Grün und Blau nach Violett um und beim Eindunsten der Lösung an der Luft scheiden sich nahezu farblose Krystalle (XIV) ab, die auf Ton abgepreßt und aus Acetonitril umkrystallisiert, bei 203—204° schmelzen.

4,155 mg Subst.: 8,290 mg CO_2, 2,065 mg H_2O. — 5,320 mg Subst.: 0,4459 ccm N (26°, 707 mm). — 4,565 mg Subst.: 10,960 mg AgJ.

$C_{37}H_{41}O_{16}N_5$	Ber.	C 54,8	H 4,93	N 8,64	$OCH_3 + OC_2H_5$	37,5
	Gef.	„ 54,41	„ 5,56	„ 8,90	„	38,9.

7. *Mit Maleinsäureanhydrid.* Beim Erhitzen des „roten Adduktes" mit *Maleinsäureanhydrid* bildet sich bei 100° eine blutrote, schmierige Masse, die bei 125° fest wird. Nun wird das Erhitzen abgebrochen und die Reaktionsmasse nach dem Abkühlen mit Methylalkohol ausgekocht. Der dabei verbleibende orangefarbene Rückstand (XIII) wird aus Eisessig umkrystallisiert und i. V. über Natronkalk getrocknet. Die Krystalle stellen derbe, orange Skalenoeder vor, die nach vorhergehendem Sintern bei 259° (unter Zers.) schmelzen. Die Bildung dieser Verbindung wird auch beim Kochen des „roten Adduktes" mit Maleinsäureanhydrid in Toluol beobachtet.

4,300 mg Subst.: 9,755 mg CO_2, 1,580 mg H_2O. — 4,795 mg Subst.: 0,1274 ccm N (23°, 726 mm). — 4,315 mg Subst.: 7,075 mg AgJ.

$C_{29}H_{29}O_{11}N$	Ber.	C 62,0	H 4,1	N 2,5	OCH_3	22,1
	Gef.	„ 61,87	„ 4,11	„ 2,92	„	21,7.

H. *Überführung des Methanoladduktes* (II) *in das Chlorid* III.

Beim kurzen Aufkochen des „roten Methanoladduktes" (II) mit wenig konz. Salzsäure scheiden sich nach dem Abkühlen hellgelbe Krystalle (III) ab, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, bei 122° (unter Zers.) schmelzen.

4,435 mg Subst.: 9,680 mg CO_2, 2,050 mg H_2O. — 5,960 mg Subst.: 0.2695 ccm N (25°, 707 mm). — 11,165 mg Subst.: 5,760 mg AgCl.

$C_{14}H_{12}NCl + 3H_2O$	Ber.	C 59,2	H 6,35	N 4,92	Cl 12,6
	Gef.	„ 59,53	„ 5,17	„ 4,81	„ 12,8.

Verseifung des orangefarbenen Adduktes VI zu einer Dicarbonsäure.

Beim 1½-stündigen Erhitzen von 10 g Addukt (VI) mit einer Lauge aus 4 g Kaliumhydroxyd, 50 ccm Wasser und 60 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht eine klare gelbe Lösung. Wird diese in 100 ccm verdünnte Salzsäure eingetragen, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach einigen Stunden abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden (9 g). Zur Analyse aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie nach dem Trocknen über $CaCl_2$ bei 255° (unter Zers.).

3,960, 4,115 mg Subst.: 9,620, 9,975 mg CO_2, 1,355, 1,400 mg H_2O. — 4,370, 4,070 mg Subst.: 0,1789, 0,1715 ccm N (23°, 718 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N$	Ber.	C 66,1	H 3,56	N 4,53
	Gef.	„ 66,25, 66,11	„ 3,82, 3,80	„ 4,46, 4,59.

Verseifung des hellgelben Adduktes (V).

Bei einer Verseifung von 10 g dieses Adduktes (V) mit methylalkoholischer Kalilauge unter den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Bedingungen erhält man nach dem Eintragen der Reaktionsflüssigkeit in verdünnte Salzsäure nach Zugabe von ½ Liter Wasser 9 g gelbe Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus 50-proc. Alkohol und Trocknen über $CaCl_2$ bei 225° (unter Zers.) schmelzen.

4,100, 5,030 mg Subst.: 9,240, 11,315 mg CO_2, 1,580, 1,930 mg H_2O. — 4,625, 5,290 mg Subst.: 0,1739 (22°, 718 mm), 0,2058 (23°, 718 mm) ccm N.

$C_{17}H_{11}O_5N + 1\frac{1}{2}H_2O$			
Ber.	C 60,7	H 4,17	N 4,17
Gef.	„ 61,46, 61,35	„ 4,31, 4,29	„ 4,11, 4,23.

Reduktion des orangefarbenen Adduktes (VI).

5 g des Adduktes werden in 150 ccm Methylalkohol mit 4 g Zinkstaub und 20 ccm konz. Salzsäure 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der in der braun gewordenen Lösung suspendierte grüne Niederschlag, dessen Menge nach dem Abfiltrieren 3,5—4 g beträgt, wurde zunächst aus wenig Pyridin, dann aus Acetonitril umkrystallisiert, i. V. über $CaCl_2$ getrocknet und bildet gelbgrüne — schön hellgrün fluoreszierende — Krystalle, die bei 260° (unter Zers.) schmelzen.

4,395 mg Subst.: 11,320 mg CO_2, 2,135 mg H_2O. — 3.950 mg Subst.: 0,1666 ccm N (24°, 720 mm). — 4,885 mg Subst.: 7,010 mg AgJ.

$C_{38}H_{34}O_6N_2$	Ber.	C 70,6	H 5,26	N 4,33	OCH_3 19,2
	Gef.	„ 70,25	„ 5,43	„ 4,59	„ 18,96.

Molekulargewichtsbestimmung (Rast): 0,0095, 0,0048, 0,0125 g Subst.: 0,1173, 0,0807, 0,0843 g Campher: $\Delta t = 5{,}4°$, 3,7°, 9,7°.

$C_{38}H_{34}O_6N_2$ Ber. M 646 Gef. M 600, 630, 612.

Reduktion des hellgelben Adduktes (V).

Werden 5 g des Adduktes, aufgeschlämmt in 400 ccm Methylalkohol, mit Zinkstaub und Salzsäure unter den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Bedingungen reduziert, so erhält man nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes gelbgrüne Krystalle, die bei 260° (unter Zers.) schmelzen und sich hierdurch, wie auch durch den Mischschmelzpunkt, wie durch die Analyse identisch mit dem Reaktionsprodukt des vorhergehenden Versuches erweisen.

4,275 mg Subst.: 10,990 mg CO_2, 2,080 mg H_2O. — 4,860 mg Subst.: 0,1985 ccm N (24°, 720 mm). — 4,050 mg Subst.: 5,755 mg AgJ.

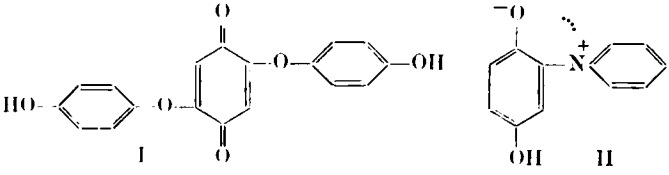
$C_{38}H_{34}O_8N_2$	Ber. C 70,6	H 5,26	N 4,33	OCH_3 19,2
	Gef. „ 70,11	„ 5,44	„ 4,44	„ 18,77.

Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge. III.

Zwischenprodukte bei der Polymerisation des p-Chinons;

von *Otto Diels* und *Horst Preiß.*

Nach den Beobachtungen von O. Diels und R. Kassebart[1]) läßt sich p-Chinon unter der Wirkung von Pyridin in eine rotgefärbte Verbindung von der *3-fachen Molekulargröße* und der Struktur eines 2,5-Di-(p-oxy-phenoxy)-benzochinons-1,4 (I) überführen:

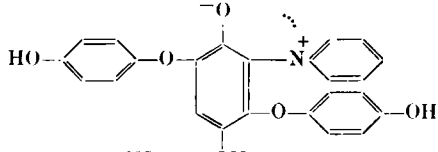


Zur Deutung dieses Polymerisationsvorganges war die Vermutung ausgesprochen worden, daß offenbar *stickstoffhaltige* Zwischenprodukte dabei eine wesentliche Rolle spielen, vor allem weil unter den Reaktionsprodukten des Polymerisations-

[1]) A. **530**, 51 (1937).

prozesses stets das charakteristische Hydrochinon-pyridiniumbetain (II) auftritt.

Um diese Hypothese auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde die Polymerisation des p-Chinons durch *Pyridin*, *α-Picolin* und *Chinolin* aufs neue eingehend studiert. Dabei konnten im Falle des *Pyridins* und des *α-Picolins* tatsächlich ausgezeichnet definierte Zwischenprodukte gefaßt werden, die als Phenolbetaine des „trimeren Chinons" aufzufassen sind und danach als 2,5-Di-(p-oxy-phenoxy) hydrochinon-pyridinium bzw. α-picolinium)-betain (III) erscheinen:



III

Wie im Versuchsteil des näheren gezeigt wird, stehen diese Verbindungen dem „trimeren Chinon" sehr nahe. Sie lassen sich daher durch *Acetylierung* in seine *Di-acetyl-verbindung* und unter den verschiedensten Bedingungen unter Abspaltung der in den „Zwischenprodukten" verankerten Basen in das trimere Chinon selbst überführen.

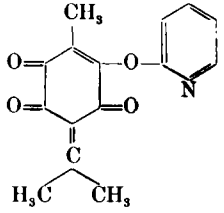
Trotz dieser Übergänge sind indessen die „Zwischenprodukte" nicht als Addukte des trimeren Chinons mit den entsprechenden Basen als „Krystall-Lösungsmittel" aufzufassen, sondern als ausgesprochene Phenolbetaine, die indessen eine offenbar durch die Größe und Eigenart der Moleküle bedingte Neigung zum Zerfall besitzen.

Beim *Chinolin* ist die einwandfreie Isolierung und Charakterisierung des der Verbindung III entsprechenden 2,5-Di-(p-oxy-phenoxy)-hydrochinon-chinolinium-betains wegen seiner Empfindlichkeit nicht geglückt. Immerhin konnte auch mit dieser Base die *Polymerisation des Chinons* und daneben die Bildung des von Baeyer und Villiger[1]) beschriebenen *Chinolinsalzes des Hydrochinons* beobachtet werden. Es ist nicht näher studiert worden, welchem Vorgang die mitunter

[1]) B. **35**, 1208 (1902).

reichliche Bildung dieser Verbindung ihre Entstehung verdankt.

Schließlich seien noch in Kürze die ersten Beobachtungen über das Verhalten von *Thymochinon* gegen *Pyridin* mitgeteilt. Das Chinon löst sich leicht in der Base, ohne daß es dabei zunächst zu einer gegenseitigen Einwirkung zu kommen scheint. Allein nach mehrwöchigem Stehen krystallisieren allmählich äußerst langsam carminrote, glänzende Krystalle von scharfen, charakteristischen Formen aus, deren Zusammensetzung nach dem Ergebnis zahlreicher Analysen sicher der Formel $C_{15}H_{13}O_4N$ entspricht. Da die Ausbeute an diesem merkwürdigen Produkte eine geringe, anderseits seine Empfindlichkeit gegen Agentien groß ist, so konnte bisher seine Struktur nicht bewiesen werden. Es muß also der weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, ob die nach seiner Zusammensetzung und nach der Natur der Ausgangsstoffe denkbare Formel (IV) die richtige ist:

IV 

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der *„Deutschen Forschungsgemeinschaft"* sprechen wir für die uns gewährte Unterstützung unseren ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Hydrochinon-chinolinium-chlorid.

Werden 5 g p-Chinon in 30 ccm Chloroform gelöst und mit 5,5 ccm Chinolin in 7,7 ccm Salzsäure (1:1) versetzt, so bilden sich 2 Schichten, aus denen sich nur langsam eine geringe Menge von Krystallen abscheidet.

Zur Beschleunigung der Reaktion kann man die beiden Schichten auf dem Wasserbad stark einengen. Dabei bleibt ein zähes, rotbraunes Öl zurück, das in 50 ccm Methanol

gelöst wird. Die rotbraune Lösung hinterläßt beim allmählichen Eindunsten gelbe, von braunen Schmieren durchsetzte Krystalle, die nach vollständigem Verdunsten des Methanols auf Ton abgepreßt werden. (1,5 g). Das Rohprodukt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser oder Äthanol (Tierkohle) gereinigt und bildet dann dunkelgelbe, büschelförmig angeordnete Drusen, die (i. V. über $CaCl_2$ getr.) bei 274—275° schmelzen.

5,394 mg Subst.: 12,950 mg CO_2, 2,140 mg H_2O. — 3,733 mg Subst.: 0,158 ccm N (21°, 757 mm). — 11,622 mg Subst.: 6,210 mg AgCl.

$C_{15}H_{12}O_2NCl$	Ber.	C 65,79	H 4,43	N 5,12	Cl 12,96
	Gef.	„ 65,49	„ 4,44	„ 4,90	„ 13,21.

Hydrochinon-α-picolinium-betain.

Beim Verreiben von Hydrochinon-α-picolinium-chlorid mit kaltgesättigter Sodalösung entsteht ein dunkelrotes Öl, das beim Reiben in das durch Natriumcarbonat verunreinigte Betain übergeht. Es wird abgesaugt, aus wenig lauwarmer (kalt gesättigter!) Sodalösung umkrystallisiert und scheidet sich dann beim Abkühlen in dunkelroten, glitzernden Krystallen ab, die abfiltriert werden, ehe das Natriumcarbonat ausfällt. Sie werden auf Ton abgepreßt und mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen.

Beim Erhitzen auf 160—170° entweicht das Krystallwasser; das Betain färbt sich dabei schwarzviolett und schmilzt scharf bei 217°.

3,149 mg Subst.: 7,350 mg CO_2, 1,740 mg H_2O. — 2,034 mg Subst.: 0,107 ccm N (23°, 752 mm).

$2C_{12}H_{11}O_2N.3H_2O$	Ber.	C 63,12	H 6,20	N 6,14
	Gef.	„ 63,65	„ 6,18	„ 6,00.

Mit *Salzsäure* geht das Betain wieder in das gelbe Hydrochinon-α-picolinium-chlorid über.

Ein geeigneteres Mittel als *Natriumcarbonatlösung* zum Umkrystallisieren des Betains ließ sich nicht auffinden. In indifferenten Lösungsmitteln löst es sich nicht, und aus mit Wasser verdünnten Lösungsmitteln scheiden sich beim Erkalten nur schmutzig-farbene, amorphe Produkte ab. Auch beim Umkrystallisieren aus lauwarmer Natrium-

carbonatlösung ist Vorsicht nötig, da bei zu langem Erhitzen oder zu hoher Temperatur das Betain zerstört wird.

Zwischenprodukt bei der Polymerisation von p-Chinon zum „trimeren Chinon".

p-Chinon und Pyridin. Zwischenprodukt III.

20 g auf 0° gekühltes p-Chinon werden mit 70 ccm Pyridin von 0° übergossen. Dann läßt man die Flüssigkeit unter beständigem Schütteln sich allmählich auf Zimmertemperatur erwärmen und filtriert nach 12 Stunden von einem geringen Rest noch ungelösten Chinons.

Aus der olivbraunen Lösung (Temperatur der Flüssigkeit 25°) beginnen sich nach 24 Stunden Krystalle abzuscheiden, deren Menge innerhalb von 6 Tagen beträchtlich zunimmt. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, mit etwas Pyridin gewaschen und einige Tage i. V. über konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Er bildet ockergelbe Täfelchen (4 g) und schmilzt unter Aufschäumen und Schwarzfärbung bei 217°.

4,825, 5,326 mg Subst.: 12,140, 13,395 mg CO_2, 1,890, 2,070 mg H_2O. — 3,292, 3,238 mg Subst.: 0,113 (26°, 759 mm), 0,107 (25°, 757 mm) ccm N.

$C_{23}H_{17}O_6N$	Ber.	C 68,46	H 4,26	N 3,47
	Gef.	„ 68,62, 68,59	„ 4,38, 4,35	„ 3,91, 3,72.

Das beim Absaugen des Produktes III anfallende, dunkelolivbraune Filtrat wird i. V. über konz. Schwefelsäure konzentriert, wobei sich eine weitere Menge der ockergelben Krystalle (6,1 g) in nicht ganz reiner Form abscheidet.

Bei sehr vorsichtigem Umkrystallisieren dieses Produktes aus *lauwarmem Pyridin* scheidet es sich nach längerer Zeit unverändert wieder aus, doch ist diese Reinigung mit großen Verlusten verbunden.

Beim scharfen Einengen des Pyridinfiltrates von der 2. Krystallisation auf dem Wasserbade erhält man rotgelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt zwischen 240 und 250° liegt. Die reinsten Präparate geben mit dem *„trimeren Chinon" keine* Schmelzpunktsdepression. Das Betain III zerfällt also zum größten Teil bereits in *heißem* Pyridin.

Auch beim *wiederholten* Umkrystallisieren des Produktes III aus siedendem Acetonitril entsteht das *„trimere Chinon". Einmaliges* Umkrystallisieren führt dagegen zu

gelben bis gelbroten Zwischenverbindungen, deren Schmelzpunkte zwischen 220 und 245° liegen und deren Stickstoffgehalt sehr schwankt.

4,849 mg Subst.: 11,875 mg CO_2, 1,790 mg H_2O. — 3,098 mg Subst.: etwa 0,035 ccm N (20,5°, 759 mm).

Trimeres Chinon	Ber.	C 66,64	H 3,74	N 0,00
Betain (III)	„	„ 68,46	„ 4,26	„ 3,47
	Gef.	„ 66,79	„ 4,13	„ 1,31.

Auch beim Erhitzen des Betains mit *Sodalösung* wird Pyridin abgespalten, wie man am Geruch feststellen kann.

Werden ferner 3,3 g des Betains III mit 8 ccm wasserfreier *Ameisensäure* und 3 ccm *Nitrobenzol* erhitzt, so erstarrt nach dem Erkalten die dunkelrote Lösung zu einem Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt und nochmals aus demselben Ameisensäure-Nitrobenzolgemisch umgelöst, rote Prismen gibt (0,9 g), die mit dem „*trimeren Chinon*" identisch sind.

Acetylierung: Werden 0,2 g Betain mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure einige Minuten lang zum Sieden erhitzt, so scheiden sich beim Abkühlen gelbe Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert, bei 221° schmelzen und mit dem *Di-acetyl*körper des „*trimeren Chinons*" *keine* Schmelzpunktsdepression ergeben.

„*Krystall-pyridin*"*-verbindung des* „*trimeren Chinons*": Wird völlig reines „trimeres Chinon" aus siedendem Pyridin umkrystallisiert, so scheiden sich aus der rotbraunen Lösung gelbe Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 250—255° liegt. Sie bestehen aus *krystallpyridin*haltigem „trimeren Chinon". Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Umkrystallisieren des Betains III aus *heißem* Pyridin. Bei längerem Liegen an der Luft verwittern diese Krystalle unter allmählicher Abgabe des Krystallpyridins.

p-Chinon und α-Picolin.

30 g reines, auf 0° abgekühltes p-Chinon werden mit 120 ccm α-Picolin (gleichfalls von 0°) übergossen. Dann wird bei Handwärme so lange geschüttelt, bis eine olivbraune Lösung entstanden ist, deren Farbe innerhalb von 24 Stunden in Braun-schwarz übergeht und deren Temperatur dann etwa 35° beträgt. Ein geringer Rest nicht gelösten Chinons (1 g) wird nach dieser Zeit abfiltriert. Aus der Lösung scheidet sich innerhalb von etwa 14 Tagen ein körniges Produkt ab, das abfiltriert, mit α-Picolin gewaschen und 8 Tage i. V. über konz. Schwefelsäure getrocknet (11 g) gelbbraune Krystalle bildet, die bei 187° unter Aufschäumen schmelzen. Dieses Betain enthält 1 Mol. Krystall-Picolin.

4,958 mg Subst.: 12,940 mg CO_2, 2,390 mg H_2O. — 4,373 mg Subst.: 0,207 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{24}H_{19}O_6N.C_6H_7N$	Ber.	C 70,55	H 5,15	N 5,49
	Gef.	„ 71,18	„ 5,39	„ 5,51.

Beim Einengen der Picolin-Mutterlauge i. V. über konz. Schwefelsäure erhält man nochmals 8 g derselben Verbindung, allerdings in nicht völlig reinem Zustand. Wird sie *wiederholt* aus Acetonitril umkrystallisiert, so geht sie schließlich in *„trimeres Chinon"* über. Beim *einmaligen* Umkrystallisieren aus lauwarmem Acetonitril erhält man dagegen rote bis rotviolette Prismen, die auf Ton abgepreßt und i. V. kurze Zeit getrocknet werden. Die Schmelzpunkte dieser Substanzen schwanken zwischen 194—196° (unter Zers.) und 240° (unter Zers.), und je höher der Schmelzpunkt liegt, um so geringer ist der Stickstoffgehalt.

4,989, 4,878 mg Subst.: 12,260, 12,020 mg CO_2, 1,960, 1,890 mg H_2O. — 3,183, 2,611 mg Subst.: 0,091 (22°, 751 mm), 0,078 (22°, 751 mm) ccm N.

$C_{24}H_{19}O_6N$	Ber.	C 69,03	H 4,60	N 3,36
	Gef.	„ 67,02, 67,21	„ 4,40, 4,34	„ 3,27, 3,42.

Aus der Analyse ergibt sich, daß aus dem Betain beim Umkrystallisieren aus *warmem* Acetonitril nicht bloß das Krystallpicolin abgegeben wird, sondern daß es wegen seiner Empfindlichkeit in Lösung zum kleinen Teil selbst zerfällt, so daß es *ohne* Krystall-Picolin in völlig reinem Zustande *nicht* gefaßt werden konnte.

Fast vollkommen ist der Zerfall nach einmaligem Umkrystallisieren des Betains aus *siedendem* Acetonitril. Sowohl der C- wie der H-Wert entsprechen denen des „trimeren Chinons", nur der kleine N-Wert deutet auf den letzten Bestand an gebundenem *Picolin* hin.

5,020 mg Subst.: 12,250 mg CO_2, 1,780 mg H_2O. — 4,286 mg Subst.: etwa 0,020 ccm N (20,5°, 759 mm).

Trimeres Chinon	Ber.	C 66,64	H 3,74	N 0,00
Betain	„	„ 69,03	„ 4,60	„ 3,36
	Gef.	„ 66,55	„ 3,97	„ 0,54.

Weitere Übergänge des Betains aus Picolin in „trimeres Chinon".

Beim Umkrystallisieren des Betains aus *Essigsäure* oder wasserfreier *Ameisensäure* entstehen dunkelrotbraune Lösungen, aus denen sich „trimeres Chinon" vom Schmelzpunkt 255—260° abscheidet. Ebenso wird aus den, beim Umkrystallisieren des Betains aus lauwarmem oder siedendem *Acetonitril* entstehenden Produkten durch Erhitzen mit Ameisen- oder Essigsäure „trimeres Chinon" gebildet.

Was die Ausbeuten an dem letzteren betrifft, so lassen sich aus 3,3 g Betain durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ameisensäure-

Nitrobenzolgemisch rote Prismen vom Schmelzpunkt 255—260° gewinnen, deren Menge 0,75 g beträgt und die mit „trimerem Chinon" identisch sind.

Das Umkrystallisieren des *krystallpicolin-haltigen* Betains aus *siedendem α-Picolin* führt zu gelben Krystallen, die sich nach 24-stündigem Trocknen i. V. über konz. Schwefelsäure bei 240° schwarz färben und bei 245° unter Aufschäumen zersetzen.

5,090 mg Subst.: 13,260 mg CO_2, 2,490 mg H_2O. — 3,400 mg Subst.: 0,149 ccm N (20,5, 759 mm).

$C_{18}H_{12}O_6 . 2C_6H_7N$	Ber.	C 70,55	H 5,15	N 5,49
	Gef.	„ 71,05	„ 5,47	„ 5,09.

Diese Verbindung stellt eine Krystallverbindung von „trimerem Chinon" mit *2 Molekülen α-Picolin* vor und wird auch beim Umkrystallisieren der oben erwähnten *Zwischenprodukte* aus α-Picolin erhalten. Erhitzt man sie i. V. über P_2O_5 24 Stunden auf 150°, so entsteht „trimeres Chinon". Die mit diesem Übergang verbundene Gewichtsabnahme geht aus folgenden Zahlen hervor:

0,0224, 0,0440 g Subst.: 0,0081, 0,0162 g Gewichtsverlust. Für den Übergang in „trimeres Chinon":

Gewichtsverlust an α-Picolin Ber. 36, 48 Gef. 36,16, 36,82.

Umgekehrt läßt sich die beschriebene Krystall-Picolin-Verbindung durch Umkrystallisieren von reinem *„trimeren Chinon"* aus α-Picolin gewinnen.

Acetylierung: Beim Erhitzen von 0,2 g Betain mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid (und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure) scheiden sich nach dem Erkalten der Lösung citronengelbe Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 221° liegt. Sie sind identisch mit der *Di-acetyl-Verbindung* des „trimeren Chinons".

p-Chinon und Chinolin.

100 g *p-Chinon* werden mit 400 ccm *Chinolin* (synth.) unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur in einem verschlossenen Gefäß 24 Stunden lang sich selbst überlassen; dann wird von dem noch ungelösten Chinon (5 g) abfiltriert. Aus der tiefdunkelbraunen Flüssigkeit scheidet sich innerhalb von 4 Wochen eine beträchtliche Menge *brauner Krystalle* (A) ab, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden (50 g). Nach 5 Tagen haben sich aus dem Filtrat weitere 30 g Krystalle abgeschieden. Die nach der Abscheidung der beiden Krystallisationen gewonnene *Mutterlauge* wird mit viel *Äther* überschichtet und unter Eiskühlung und Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei verdickt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung amorpher Massen zu einer Emulsion. Wird diese filtriert, so verbleibt auf dem Filter

ein — nach dem Trocknen auf Ton — dunkelbrauner Rückstand, aus dem sich definierte Produkte nicht gewinnen ließen.

Die *bichromatrote Ätherschicht* wird von der schwefelsauren Lösung abgehoben, und nach mehrmaligem Ausschütteln der schwefelsauren Schicht mit Äther werden die ätherischen Extrakte vereinigt, mit $CaCl_2$ getrocknet und an der Luft eingedunstet. Die sich hierbei abscheidenden krystallinischen dunkelroten Borken (3 g) lassen sich durch Umkrystallisieren aus wasserfreier Ameisensäure in schönen, roten Prismen (1,8 g) vom Schmelzpunkt 255° gewinnen, die aus dem „trimeren Chinon" bestehen.

Werden 0,7 g der *Krystalle A* im Soxhletapparat 48 Stunden mit 400 ccm Methylal extrahiert, so scheiden sich aus dem Extrakt braune, körnige Massen ab, die beim Umkrystallisieren aus wasserfreier *Ameisensäure* 0,8 g „trimeres Chinon" ergeben.

Schüttelt man dagegen 10 g der Krystalle A mit 250 ccm *Äther* oder *Dioxan* durch und läßt die ätherische (bzw. Dioxan-) Lösung langsam eindunsten, so hinterbleiben 0,3 g eines Rückstandes, der aus bräunlich gefärbten, glänzenden Tafeln besteht. Wird dieser aus Acetonitril unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert, so erhält man 0,1 bis 0,15 g farblose, kompakte Krystalle vom Schmelzpunkt 104—105°, die das bereits bekannte[1]) *Chinolinsalz des Hydrochinons* vorstellen. Entsprechend den Angaben der Literatur schmilzt die daraus bei der Acetylierung entstehende Di-acetyl-verbindung bei 123—124°[2]).

Das *Verhältnis* der Ausbeuten an *„trimerem Chinon"* und dem *Chinolinsalz des Hydrochinons* ist sehr schwankend: Löst man z. B. unter den oben angegebenen Bedingungen 20 g p-Chinon in 105 ccm Chinolin, so scheidet sich innerhalb von 8—10 Wochen *nur* das *Chinolinsalz des Hydrochinons* in einer Ausbeute von 18,4 g ab. „Trimeres Chinon" ließ sich bei diesem Ansatz durch Extrahieren des ersten Reaktionsproduktes mit Methylal *nicht* isolieren.

Thymochinon und Pyridin.

Beim Schütteln von 180 g Thymochinon mit 480 ccm Pyridin (puriss.) entsteht alsbald unter starker Temperaturerniedrigung eine dunkelrotbraune Lösung, die bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wird. Nach etwa 1—2 Wochen machen sich die ersten Anzeichen einer Abscheidung bemerkbar, und innerhalb von etwa $^1/_4$ Jahr hat sich an den Glaswandungen ein dichter, *karminroter*, aus glitzernden Krystallen bestehender Belag abgeschieden, dessen Menge nach dem Abpressen auf Ton etwa 17 g beträgt.

---

[1]) Baeyer und Villiger, B. **35**, 1208 (1902).

[2]) Rakowsky, Neues Handwörterbuch der Chemie, B. **11**, S. 560 (Braunschweig 1875).

Beim Erhitzen geht das so dargestellte Produkt gegen 205° in eine schwarze Masse über. Von siedendem *Acetonitril* wird es mit dunkelroter Farbe aufgenommen und krystallisiert beim Abkühlen in tief karminroten Prismen aus, die auf Ton abgepreßt und i. V. über $CaCl_2$ getrocknet wurden. Auch die so gereinigte Verbindung verwandelt sich bei 205° in eine schwarze Masse, die gegen 245° zusammensintert.

5,207, 4,690, 4,861 mg Subst.: 12,620, 11,375, 11,825 mg CO_2, 2,340, 2,070, 2,110 mg H_2O. — 2,776, 3,344, 3,212 mg Subst.: 0,136 (23,5°, 758 mm), 0,148 (22,5°, 763 mm), 0,142 (23,5°, 763 mm) ccm N.

$C_{15}H_{13}O_4N$	Ber. C 66,39		H 4,84		N 5,16	
	Gef. „ 66,14, 66,24, 66,34		„ 5,03, 4,95, 4,86		„ 5,62, 5,13, 5,11.	

Da die Ausbeute an der karminrot gefärbten, schön krystallisierenden Verbindung beim Umkrystallisieren aus Acetonitril nur sehr gering ist, so wurde die Acetonitril-Mutterlauge an der Luft stark eingedunstet. Dabei schieden sich schließlich *Blättchen* von außerordentlich starkem *Bronzeglanz* ab. Als diese, nach dem Abpressen auf Ton, nochmals aus Acetonitril umkrystallisiert wurden, erhielt man wieder die karminroten, derben Krystalle. Löst man von diesen 0,25 g in 4 ccm lauwarmem *Wasser* und filtriert die hellblutrote Flüssigkeit von einer kleinen Verunreinigung warm ab, so krystallisieren aus dem Filtrate im Eisschrank innerhalb von etwa 2 Tagen schöne rote Krystallblätter von ansehnlicher Größe und einheitlichem Aussehen. Auf Ton abgepreßt bilden sie einen zusammenhängenden Filz von großem Glanz und tief kupferroter Farbe. Das Verhalten dieses Präparates beim Erhitzen ist dasselbe, wie bei den oben beschriebenen Krystallisationen: Bei 201—205° verwandeln sich die Krystalle in eine schwarze Masse, die gegen 245° zusammensintert.

3,350 mg Subst.: 8,110 mg CO_2, 1,460 mg H_2O. — 2,602 mg Subst.: 0,115 ccm N (24°, 763 mm).

Gef. C 66,04 H 4,88 N 5,10.

Zur Kenntnis des fetten Öls der Samen von Ongokea Klaineana Pierre;

von *A. Castille.*

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Löwen (Belgien).]

(Eingelaufen am 3. November 1939.)

Die Früchte eines Baumes, botanisch bekannt als Ongokea Klaineana Pierre oder auch wohl als Boleko, Isano und Onguekoa Gore Engler enthalten Nüsse, deren Kern sehr ölreich ist.

Nach Hébert[1]) enthält das Öl große Mengen einer stark ungesättigten Säure von der Formel $C_{14}H_{20}O_2$, von ihm als Isansäure bezeichnet.

Im Juniheft der Zeitschrift „Fette und Seife" erschien ein Beitrag von A. Steger und Van Loon[2]), worin gezeigt wird, daß die Literaturangaben über dieses Öl vollständig unrichtig sind und worin eine neue Fettsäure vermutet wird.

Dieser Säure wird eine der folgenden Formeln zugeschrieben:

$$CH_3-(CH_2)_7-C\equiv C-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-COOH$$

oder

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-C\equiv C-(CH_2)_4-COOH.$$

Einige Monate später machte in derselben Zeitschrift Boekenoogen[3]) einige Bemerkungen über die Unterschiede zwischen seinen Beobachtungen und denen von Steger und Van Loon. Wir sind seit 2 Jahren mit dem Studium dieses so interessanten Öls beschäftigt und haben seitdem ein klares Bild über seine Zusammensetzung gewonnen.

[1]) Bl. April 1895.
[2]) Fette u. Seifen **44** (1937).
[3]) Fette u. Seifen **44** (1937).

Unsere Untersuchungen wurden von dem *Fonds National de la Recherche Scientifique* und dem *Institut National pour l'Etude Agronomique du Congo belge* weitgehend unterstützt. Ihnen und meinen Mitarbeitern E. Ruppol, P. Deltour, S. Champagne, M. Heynssens und C. Pêtre spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

1. Eigenschaften des Ongokea-Öls.

Das Ongokea-Öl, das wir aus Nüssen mittels Aceton und Äther extrahierten, ist eine dicke, gelbe, geruchlose Flüssigkeit.

Die Kennzahlen des von uns untersuchten Öls sind:

d_4^{20} 0,9826, n_D^{20} 1,5079; Verseifungszahl 191,4, Acetylzahl 67, Wijßzahl ($^1/_2$ Stunde) 143, Rhodanzahl (24 Stunden) 64, Margoscheszahl (1 Stunde) 187, Säurezahl 3,8, Unverseifbares 3,27.

Das spezifische Gewicht sowie der Brechungsindex sind besonders hoch und deuten, wie A. Steger annimmt, darauf hin, daß das Ongokea-Öl eine besondere Zusammensetzung besitzen muß.

2. Zusammensetzung der Fettsäure-Fraktion.

Die gesättigten Fettsäuren die aus dem Boleko-Öl durch die üblichen Methoden gewonnen werden, sind *Capronsäure*, *Caprylsäure*, *Laurinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* und *Arachinsäure*.

Die ungesättigten bestehen aus ganz wenig Ölsäure, fast ausschließlich aber aus einer merkwürdigen Fettsäure, die sich schnell durch Bestrahlung rötet, und die wir aus diesem Grunde als *Erythrogensäure* bezeichnen.

Zur Darstellung der Erythrogensäure wird das Öl mittels 10-proc. alkoholischer Kalilauge verseift, das Unverseifbare mit Äther ausgezogen.

Die Bleiseifen werden mit Äther getrennt, die löslichen Bleisalze mit Salzsäure zersetzt. Die sämtlichen ungesättigten Fettsäuren werden mit Äther extrahiert, die eingedampfte Lösung mit Petroläther ausgezogen und der Verdunstungsrückstand im Eisschrank aus Alkohol umkrystallisiert. Impfen mit Erythrogensäurekrystallen beschleunigt die Krystallisation.

Eigenschaften und Konstitution der Erythrogensäure. Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Erythrogensäure wurde in glänzenden, stark lichtbrechenden Blättchen von kratzendem Geschmack erhalten.

Die Säure schmilzt bei 39,5°. Sie ist optisch inaktiv.

Das spezifische Gewicht ist 0,9309 bei 45° und 0,919658 bei 60°.

$$n_D^{50} = 1{,}49148\,.$$

Die Säure wird i. Hochv. oder in ganz sauerstofffreier Atmosphäre bei Bestrahlung intensiv rot.

Das Absorptionsspektrum zeigt 5 charakteristische Maxima bei λ 2275 ε 1167, λ 2400 ε 870, λ 2666 ε 870, λ 2530 ε 700 und λ 2824 ε 700.

Das Ramanspektrum des Äthylesters zeigt charakteristische Linien bei ω 281, 462, 676, 1252, 1390, 1608, 1730, 2261 und 2914.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, die Erdalkalisalze unlöslich. Das bestrahlte weiße Lithiumsalz ist rosa, das weiße Calciumsalz wird orangegelb, das weiße Bariumsalz purpurfarben.

Die Methyl- und Äthylester sind farblose Flüssigkeiten.

Die Erythrogensäure wirkt stark reduzierend und absorbiert bei der katalytischen Mikrohydrierung[1]) mit Platinmohr oder Platinoxyd 5 Mole Wasserstoff und wandelt sich quantitativ in *Stearinsäure* um.

102 mg Subst. absorbierten bei 20,5° und 1497,2 mm Druck 22,2 ccm H_2.

$$f = 0{,}8987 \quad \frac{22{,}2 \cdot 1497{,}2 \cdot 273 \text{ Mol.-Gew.}}{0{,}102 \cdot 293{,}5 \cdot 760 \cdot 201{,}6} = 4{,}91$$

Erythrogensäure ist also eine 5-fach ungesättigte Heptadecancarbonsäure.

40,6 mg Subst.: 116,4 mg CO_2, 36,4 mg H_2O.

$C_{18}H_{26}O_2$ Ber. C 78,8 H 9,5 Gef. C 78,8 H 9,8.

Beim Ozonabbau haben wir sehr leicht *Formaldehyd*, *Oxalsäure* und *Azelainsäure* gefunden und wir vermuteten zuerst, daß

[1]) A. Castille, Bull. Soc. Chim. Belg. **46** (1937).

die Erythrogensäure die Heptadeca-8,10,12,14,16-pentaencarbonsäure sei. Dieser Befund stand in guter Übereinstimmung mit der nach Eisenlohr ausgerechneten molekularen Refraktion.

Gef. nach Lorenz-Lorentz: $r_{M}^{50°} = 85{,}69$

Ber. aus Stearinsäure nach Eisenlohr:

$$r_{M}^{80°} = 87{,}56 - 11 + 5 \times 1{,}733 = 85{,}23$$

$$r_{M}^{50°} = 85{,}34.$$

Das Ramanspektrum des Äthylesters zeigt aber eine sehr empfindliche Linie bei ω 2261 die in dem Schwingungsgebiet der Acetylengruppe liegt.

Mit Rücksicht auf diese Erscheinung haben wir die quantitative Spaltung des Äthylerythrogenat-ozonides aufs neue durchgeführt.

Die Spaltungsprodukte des Ozonides sind, wie wir jetzt eindeutig bewiesen haben, je eine Molekel *Formaldehyd*, *Oxalsäure*, *Adipinsäure* und *Azelainsäure-äthylester*.

Die Erythrogensäure ist deshalb eine *Monoäthylen-diacetylen-carbonsäure*.

Der neuen Säure muß eine der zwei folgenden Formeln zugeschrieben werden:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4C{\equiv}C{-}(CH_2)_7{-}COOH$$

oder

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_7{-}COOH\,.$$

Bestrahlungsprodukt der Erythrogensäure.

Wenn Erythrogensäure im Hochvakuum bestrahlt wird, wird sie, wie schon erwähnt, intensiv rot. Werden diese roten Krystalle mit Äther auszogen, so wird die Lösung farblos und gleichzeitig scheidet sich ein voluminöser roter Niederschlag ab. Diese Substanz, die in allen üblichen neutralen, alkalischen oder sauren Lösungsmitteln unlöslich ist, zeigt dieselbe Bruttoformel $C_{18}H_{26}O_2$ wie Erythrogensäure.

50,6 mg Subst.: 146,3 mg CO_2, 44,4 mg H_2O.

$C_{18}H_{26}O_2$ (274) Ber. C 78,8 H 9,5 Gef. C 78,85 H 9,75.

Die photochemische Umwandlung geschieht also ohne Wasserabspaltung oder irgendwelche Oxydation.

Oxydation der Erythrogensäure.

Wird eine mit Eiswasser abgekühlte Natriumerythrogenatlösung mit der nötigen Menge Kaliumpermanganat behandelt, um nur eine ungesättigte Bindung zu oxydieren, so entsteht eine bei 92° schmelzende *Dioxyerythrogensäure* $C_{18}H_{32}O_4$.

42,1 mg Subst.: 109,1 mg CO_2, 36,3 mg H_2O.

$C_{18}H_{32}O_4$ Ber. C 69,2 H 10,25 Gef. C 69,07 H 10,34.

Diese ganz farblose krystallinische Säure wird durch Bestrahlung bei völligem Luftabschluß intensiv blau gefärbt. Wir bezeichnen diese Dioxysäure als *Cyanogensäure.*

Wenn man die blaugefärbten Krystalle in Alkohol auflöst, wird die Mischung rot, das Filtrat ist farblos und es scheiden sich schöne rote Teilchen ab, die nicht in Lösung gebracht werden können.

Diese Säure hat dieselbe Bruttoformel wie die Cyanogensäure.

38,9 mg Subst.: 98,7 mg CO_2, 38,88 mg H_2O.

$C_{18}H_{32}O_4$ (312) Ber. C 69,2 H 10,25 Gef. C 69,26 H 9,91.

3. Zusammensetzung der unverseifbaren Teile des Ongokea-Öls.

Das Unverseifbare des Ongokea-Öls — ungefähr 3 Proc. — ist hauptsächlich zusammengesetzt: a) aus einem in Aceton unlöslichen, bei 328° schmelzenden Alkohol, dessen Acetat bei 192,5° schmilzt, b) aus Phytosterin, c) aus Stigmasterin, d) aus einem flüchtigen Öl, das man durch Abdestillieren mit Wasserdampf leicht von den anderen Komponenten des Unverseifbaren trennen kann.

Dieses Öl ist farblos, aber sehr unbeständig, bräunt sich stark und polymerisiert sich zu einer schwarzbraunen durchscheinenden unkrystallisierbaren Masse. Es siedet bei

209° unter 763 mm Hg. Das spezifische Gewicht ist 0,84377 bei 20°,

$$n_D^{20} = 1{,}4999.$$

Bei der katalytischen Mikrohydrierung wurden 5 Moleküle Wasserstoff aufgefangen, und das Öl wandelte sich quantitativ in *n-Decan* um. Die Formel ist deshalb $C_{10}H_{12}$.

62 mg Substanz absorbierten bei 21° und 1466,8 mm Druck 28,2 ccm H_2.

$$f = 0{,}8987\ \frac{28{,}2.1466{,}8.273.132}{0{,}062.294.760.201{,}6} = 4.9\,.$$

Das Öl gibt mit Neßlerreagens einen voluminösen Niederschlag eines Mercuriderivates, das aus kochendem Alkohol in sehr schönen, mehrere mm langen Nadeln krystallisiert, die sich zu einem dichten Filzwerk verwickeln.

Die Krystalle sind weiß, unlöslich im Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Nach der Analyse liegt hier eine Mercuriacetylenverbindung vor.

59.7 mg Subst. (nach ter Meulen): 26,03 mg Hg.

$(C_{10}H_{11})_2Hg$ Ber. Hg 43,2 Gef. Hg 43,6.

Das Absorptionsspektrum in Chloroform zeigt mehrere sehr scharfe Maxima bei 2980, 2813, 2644, 2536, 2507, 2473, 2336 und 2231 Å.

Die ω-Werte des Ramanspektrums des flüchtigen Öls liegen bei 470, 480, 1629, 1638, 2033, 2135, 2169, 2197, 2262 und 2292.

Durch Ozonabbau wird die Hg-Verbindung in Formaldehyd, Ameisensäure, Oxalsäure und Adipinsäure umgewandelt.

Beim vorsichtigen Erwärmen mit Salpetersäure D 1,3 werden nach Abfiltrieren des mit Schwefelwasserstoff ausgefällten HgS und Eindunsten der Lösung weiße Krystalle erhalten, die fast ausschließlich aus *Adipinsäure* bestehen.

Aus diesem Grunde muß dieser Hg-Verbindung eine der zwei folgenden Formeln zugeschrieben werden:

$$Hg(C{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2)_2$$

oder

$$Hg(C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH_2)_2.$$

Da eine solche eigenartige Verbindung bis jetzt nie in dem Unverseifbaren von Ölen und Fetten angetroffen wurde, da weiterhin die Struktur dieser Substanz der einen Hälfte der Erythrogensäure sehr ähnlich ist, muß man hieraus schließen, daß dieses Öl ein Spaltungsprodukt der Erythrogensäure ist.

Wie diese Spaltung verläuft, können wir noch nicht entscheiden.

(Abgeschlossen am 14. Dezember 1939.)

Studien in der Fenchenreihe. X.

Zur Kenntnis der Isomerisierung des α-Fenchens;

von *Gust. Komppa* und *G. A. Nyman.*

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Finnlands.]

(Eingelaufen am 10. Oktober 1939.)

Bei der Wasserabspaltung aus Fenchylalkohol mit Kaliumbisulfat bekommt man, wie schon mehrmals beobachtet worden ist[1]), nur in sehr kleinen Mengen *α-Fenchen*, während β- und γ-Fenchen[2]) die Hauptmenge des Dehydratationsproduktes ausmacht. Nach Komppa und Beckmann[3]) soll die Ausbeute an α-Fenchen nur bis etwa 3—4 Proc. steigen. Wie wir später sehen werden, muß die α-Fenchenausbeute nach dieser Methode stets eine niedrige sein, kann aber abhängig von der Ausführung der Dehydratation innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Die Ursache dieser auffällig kleinen Ausbeuten an α-Fenchen scheint eine Erklärung zu erfordern.

Nach Komppa und Nyman[2]) verläuft die Wasserabspaltung aus Fenchylalkohol primär nach zwei untereinander konkurrierenden Reaktionen, die zu α-Fenchen und Cyclofenchen führen. Unter Umständen tritt noch eine dritte Konkurrenzreaktion in den Vordergrund, nämlich die Entstehung von *Methylsanten*[4]). Komppa und Nyman haben gezeigt, daß das Cyclofenchen von Kaliumbisulfat schnell aufgespalten wird und in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe β- und γ-Fenchen übergeht und daß also jedenfalls ein großer Teil des im Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen β- und γ-Fenchens über Cyclofenchen entstanden ist.

[1]) Komppa u. Roschier, A. **470**, 134 (1929); Qvist, A. **417**, 281 (1918).

[2]) Komppa u. Nyman, A. **535**, 252 (1938).

[3]) A. **508**, 208 (1934).

[4]) Toivonen u. Tikkanen, Suomen Kemistilehti **2**, 174 (1929).

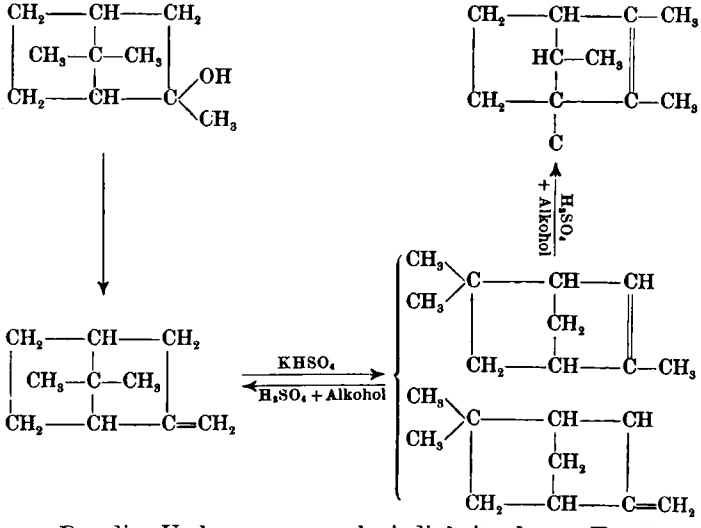
Wird aber ein Dehydratationsmittel gebraucht, das auf Cyclofenchen nicht isomerisierend wirkt, dann bleibt dieses im Dehydratationsprodukt unverändert und es scheint kein β- und γ-Fenchen zu entstehen. So z. B. bei der Darstellung von Fenchen durch thermische Zersetzung von Fenchylxanthogensäuremethylester[1]). In diesen Fällen wird aber auch die Ausbeute an α-Fenchen sehr gesteigert. In dem nach Tschugaeffs Xanthogenatmethode erhaltenen Fenchengemisch scheint das Verhältnis zwischen α- und Cyclofenchen schätzungsweise ungefähr 2:3 zu sein. Man kann jetzt für diesen — im Vergleich mit dem Kaliumbisulfat–Fenchengemisch — hohen α-Fenchengehalt zwei prinzipiell verschiedene Erklärungen geben:

Man könnte sich vorstellen, daß die Neigung zur α-Fenchenbildung unter der Einwirkung von stark sauren Agentien gering ist, während sich Cyclofenchen primär leicht bildet. Letzterer Kohlenwasserstoff wird dann weiter isomerisiert. Umgekehrt sollte also die Neigung zur α-Fenchenbildung bei neutralen Mitteln (Xanthogenat) eine große sein. Eine solche Erklärung steht aber im Widerspruch mit der Tatsache, daß eine Retropinakolinumlagerung unter Einwirkung von sauren Agentien viel schneller und leichter verläuft als in neutralem Medium. Somit muß man voraussetzen, daß die Neigung des Fenchylalkohols zur Retropinakolinumlagerung, also α-Fenchenbildung, unter Einfluß von Kaliumbisulfat in der Tat größer sein muß, als beim Einwirken von neutralen oder schwach sauren Mitteln. Dann aber kann die Abwesenheit oder sehr niedrige Ausbeute von α-Fenchen im Kaliumbisulfat–Fenchengemisch nur so gedeutet werden, daß auch das α-Fenchen von Kaliumbisulfat und anderen stark sauren Agentien schnell isomerisiert wird.

Um einige Klarheit in diese Fragen zu bringen, wurde die Einwirkung von Kaliumbisulfat auf α-Fenchen untersucht. Reines d,l-α-Fenchen, das durch fraktionierte Oxydation von allen Verunreinigungen befreit war und das durch

[1]) Nametkin, J. pr. (2) **106**, 25 (1923).

Oxydation mit Kaliumpermanganat ganz reine d,l-α-Oxyfenchensäure lieferte, wurde kurze Zeit mit Kaliumbisulfat zum Sieden erhitzt. Die nachfolgende Untersuchung des entstandenen Kohlenwasserstoffgemisches ergab, daß das α-Fenchen entweder vollständig oder größtenteils, abhängend von der Reaktionszeit, isomerisiert war. Diese Isomerisierungserscheinung konnte man deutlich durch eine plötzlich eintretende Siedepunktserniedrigung des Kohlenwasserstoffgemisches beobachten. Das resultierende Reaktionsprodukt enthielt, falls die Reaktionszeit lang genug war, nur β- und γ-Fenchen. Das β-Fenchen wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Suspension als d,l-β-Oxyfenchensäure, das γ-Fenchen wieder in Form seines wohlkrystallisierenden Phenylazid-Adduktes nachgewiesen.



Da die Umlagerungsgeschwindigkeit des α-Fenchens mit Kaliumbisulfat eine recht große ist, ist es jetzt ohne weiteres verständlich, daß das aus Fenchylalkohol mit Kaliumbisulfat erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch gar nicht oder nur sehr wenig α-Fenchen enthält. *Ein Teil* des im Fenchengemisch vorhandenen β- und γ-Fenchens muß also

aus α-Fenchen entstanden sein. Wie diese Umlagerung eigentlich vor sich geht, ist noch ungewiß. Jedenfalls kann man sich vorstellen, daß auch hier eine tricyclische Zwischenform auftritt, die den Übergang des α-Fenchengerüstes in das β-Gerüst vermittelt.

In einer Arbeit von Nyman und Kuvaja[1]) wurde die Beobachtung gemacht, daß das 3-Methyl-epiborneol (2,4-Dimethyl-α-fenchocamphorol) unter der Einwirkung von Kaliumbisulfat Wasser abspaltet unter Entstehung eines Kohlenwasserstoffgemisches, in dem 4-Methyl-β-fenchen, 4-Methyl-γ-fenchen und kleine Mengen 4-Methyl-α-fenchen nachgewiesen wurden. Jetzt steht dieses Resultat gewissermaßen im Widerspruch mit dem Befunde von Komppa und Roschier[2]), daß 2-Methyl-α-fenchocamphorol nur unter Bildung von α-Fenchen dehydratisiert wird. Immerhin wurde die Dehydratation des 2-Methyl-α-fenchocamphorols nur durch einfache Destillation, also in neutralem Medium, ausgeführt, während das 2,4-Dimethyl-α-fenchocamphorol mit einem stark sauren Mittel, Kaliumbisulfat, behandelt wurde. Es schien uns jetzt wichtig zu prüfen, wie sich 2-Methyl-α-fenchocamphorol gegen Kaliumbisulfat verhält. Die Wasserabspaltung verlief äußerst leicht und das entstehende Kohlenwasserstoffgemisch enthielt nur β- und γ-Fenchen als Reaktionsprodukte. Dieses Resultat ist jetzt ohne weiteres verständlich, da wir ja nunmehr wissen, daß α-Fenchen sehr leicht unter Einwirkung von Kaliumbisulfat zu β- und γ-Fenchen isomerisiert wird. Ob bei der Dehydratation β- und γ-Fenchen direkt gebildet wird oder ob die Wasserabspaltung primär zu α-Fenchen führt, ist eine Frage für sich. Wahrscheinlich ist wohl, daß die Reaktion in letztgenannter Richtung geht.

Die Umlagerung des α-Fenchens in β- und γ-Fenchen ist eigentlich nicht überraschend, wenn man in Betracht zieht, daß erstens der Energieinhalt des α-Fenchens ein größerer ist, als der des β- und γ-Fenchens und daß also

[1]) A. **538**, 70—74 (1939).
[2]) Ann. Acad Scient. Tennica, A. Nr. 3 (1917).

der erstgenannte Kohlenwasserstoff als weniger begünstigt anzusehen ist, als die beiden letzteren, und zweitens, daß das Camphoceansystem überhaupt recht labil ist, so daß leicht eine Substanz in eine andere desselben Systems unter Wagnerscher Umlagerung übergeht. Hierdurch wird dem Bestreben des α-Fenchens, in eine energieärmere Form überzugehen, Vorschub geleistet.

Nun hat aber Wallach[1]) beobachtet, daß β-Fenchen (wahrscheinlich auch γ-Fenchen) wieder in α-Fenchen übergehen kann. Er behandelt aktives β-Fenchen, „D-d-Fenchen", in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure, wobei die Drehungsrichtung des Kohlenwasserstoffs in die entgegengesetzte übergeht. Diese Beobachtung deutet Wallach so, daß das β-Fenchen, das rechtsdrehend war, sich zu α-Fenchen, das dann linksdrehend ist, isomerisiert.

Wallach schreibt: „Ein sicheres Mittel steht uns zu Gebote, reines D-l-Fenchen zu bereiten. Rechtsdrehendes Fenchen aus d-Fenchon wird nämlich bei mehrstündigem Erwärmen mit verdünnten Säuren, am besten mit alkoholischer Schwefelsäure in Links-Fenchen umgewandelt."

Die Wallachschen Versuche wurden jetzt wiederholt. Es konnte dabei beobachtet werden, daß das Wallachsche D-d-Fenchen, das ja in der Tat nicht einheitlich war, sondern außer β-Fenchen jedenfalls auch γ-Fenchen in größeren oder kleineren Mengen enthielt, bei der Behandlung mit verdünnter, alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme, in ein schwach linksdrehendes Reaktionsgemisch übergeht. Bei der fraktionierten Destillation wurde in ziemlich reichlicher Menge eine bei 204° siedende Substanz erhalten, die identisch mit dem von Wallach[2]) isolierten Äthyläther des Isofenchols war. Der Kohlenwasserstoffanteil wurde in Fraktionen aufgeteilt und die verschiedenen Fraktionen getrennt untersucht. Durch fraktionierte Oxydation mit Kaliumpermanganat[3]) konnte dabei l-α-Fenchen in Form von l-α-Oxyfenchensäure nachgewiesen werden. Eine Verschiebung des β-(γ)-Fenchenskeletts in α-Fenchen scheint also wirklich stattzufinden. Gleichzeitig wurde aber auch beobachtet, daß

[1]) A. **302**, 377 (1898). [2]) A. **315**, 282 (1901).
[3]) Komppa u. Beckmann, A. **508**, 214 (1934).

l-Methylsanten in ziemlich reichlicher Menge im Kohlenwasserstoffgemisch vorlag.

Die Versuchsbedingungen wurden auch so abgeändert, daß statt verdünnter Schwefelsäure Kaliumbisulfat und Alkohol als umlagerndes Agens benutzt wurden. Auch in diesem Fall verlief die Reaktion in ähnlicher Weise: α-Fenchen und Methylsanten wurden im resultierenden Kohlenwasserstoffgemisch nachgewiesen. Doch schien die Menge des α-Fenchens hier kleiner zu sein.

Versuche.

Einwirkung von Kaliumbisulfat auf α-Fenchen.

7 g d,l-α-Fenchen, hergestellt nach Tschugaeffs Xanthogenatmethode uud bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat reine d,l-α-Oxyfenchensäure liefernd, wurden sieben Minuten lang mit 4 g Kaliumbisulfat, das einen kleinen Überschuß an Schwefelsäure enthielt, gekocht. Die Siedetemperatur des Kohlenwasserstoffes im Kolben war 156,5°. Während der Reaktion erniedrigte sich die Siedetemperatur sehr schnell bis 152°. Das resultierende Kohlenwasserstoffgemisch wurde abdestilliert, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Siedep. bei der Destillation mit einer kleinen Widmerspirale 150—156°.

Bei einem anderen Versuch wurde das α-Fenchen 15 Minuten mit Kaliumbisulfat gekocht. Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes, nach dem Waschen und Trocknen, bei der Destillation mit einer 15 cm Widmerspirale 151—152°, 152—155°. Die chemische Untersuchung ergab, daß die niedriger siedende Fraktion γ-Fenchen enthielt, das als sein Phenylazid-Addukt, Schmelzp. 149—150°, isoliert wurde. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigte, daß diese Fraktion auch viel β-Fenchen enthielt, das als β-Oxyfenchensäure, Schmelzp. 123—124°, nachgewiesen wurde, die mit reiner Säure vom Schmelzp. 124—125° keine Depression gab. Die höher siedende Fraktion gab in gleicher Weise β-Oxyfenchensäure in reichlicher Ausbeute. Schmelzpunkt 123—125°. Die Säure gab mit reiner β-Oxyfenchensäure keine Depression des Schmelzpunktes. Bei der fraktionierten Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte α-Fenchen nicht mehr nachgewiesen werden.

Wasserabspaltung von 2-Methyl-α-fenchocamphorol mit Kaliumbisulfat.

Durch Grignardieren von α-Fenchocamphoron, das teils durch Oxydation von α-Fenchen, teils über Camphenilol[1]) dargestellt war, wurde 2-Methyl-α-fenchocamphorol in gewöhnlicher Weise erhalten. Der Alkohol wurde kurze Zeit mit Kaliumbisulfat, das einen Überschuß an Schwefelsäure enthielt, bis 150—160° erwärmt. Die Wasserabspaltung trat sehr leicht ein und nach Vollendung der Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff abgetrieben. Nach Waschen und Trocknen mit Natriumsulfat wurde destilliert. Siedepunkt 149—151°, 151—153°. Aus der niedriger siedenden Fraktion wurde mittels Phenylazid *γ-Fenchen* als Phenylazidaddukt nachgewiesen. Bei Oxydation der höher siedenden Fraktion mit Kaliumpermanganat wurde *β-Oxyfenchensäure* erhalten, was beweist, daß β-Fenchen vorhanden war. α-Fenchen konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf β- (und γ)-Fenchen.

25 ccm β-Fenchen $[\alpha]_D^{18}$ + 13,28°, Siedep. 151—153°, das durch fraktionierte Destillation eines mit Kaliumbisulfat aus l-Fenchol hergestellten Fenchengemisches erhalten war, wurde in 40 ccm Alkohol gelöst, 6 ccm 2 n-Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung dann 1 1/2 Stunden gekocht. Die Lösung wurde dann abgekühlt, mit Wasser verdünnt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Kohlenwasserstoffgemisch einer fraktionierten Destillation mittels einer 15 cm langen Widmerspirale unterworfen. Nach 2-maliger Fraktionierung wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

149—152°:	$[\alpha]_D^{18}$ − 2,31°		
152—155°:	$[\alpha]_D^{18}$ − 2,31°	162—200°:	$[\alpha]_D^{18}$ − 2,23°
155—158°:	$[\alpha]_D^{18}$ − 1,16°	200—204°:	— —

[1]) Komppa u. Nyman, B. 69, 1817 (1936).

Die Fraktion 155—158° wurde mit Kaliumpermanganat fraktioniert oxydiert. Der Kaliumpermanganatverbrauch war anfangs sehr groß und die Oxydation verlief sehr schnell. In den letzten Anteilen des Kohlenwasserstoffs, die bei der Oxydation zurückblieben, konnte durch erneute Oxydation l-*α*-Fenchen als l-*α*-Oxyfenchensäure, Schmelzp. 152—153°, nachgewiesen werden. Die Säure gab mit l-*α*-Oxyfenchensäure, vom Schmelzp. 150—152° gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes. Das Kohlenwasserstoffgemisch enthielt also *α-Fenchen*, das bei der Schwefelsäure–Alkoholbehandlung entstanden war.

Die Fraktionen 149—152° und 152—155° wurden nach Bertram-Wahlbaum hydratisiert, das Acetat verseift und der so erhaltene Alkohol mit Kaliumpermanganat oxydiert. Beim Ansäuren wurden erhebliche Mengen an *4-Methylsantensäure*, Schmelzp. 239—240°, erhalten.

Einwirkung von Kaliumbisulfat auf *β*- (und *γ*)-Fenchen in alkoholischer Lösung.

25 ccm „*β*-Fenchen" $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}}$ + 14,38°, Siedep. 151—153°, wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 3 g Kaliumbisulfat, das einen kleinen Überschuß an Schwefelsäure enthielt, versetzt und dann 2 Stunden lang gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, d. h. mit Wasser verdünnt, gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

150—154°:	$[\alpha]_D^{19}$ − 1,47°	154—158°:	$[\alpha]_D^{19}$ − 1,42°
158—200°:	— —	200—204°:	— —

Der bei 200—204° siedende Anteil bestand wieder aus einer ätherartigen Verbindung, Isofenchol-äthyläther.

Aus den niedrig siedenden Anteilen wurde wieder durch Hydratation und Oxydation mit Kaliumpermanganat, Methylsantensäure, Schmelzp. 239—240°, erhalten.

Durch fraktionierte Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte l-*α*-Fenchen als l-*α*-Oxyfenchensäure, Schmelzp. 152—153°, nachgewiesen werden, die mit l-*α*-Oxyfenchensäure keine Schmelzpunktsdepression gab.

[Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingelaufen am 9. Oktober 1939.)

Studien in der Thiophenreihe. LI[1].

Atophanartige Derivate des Dithienyls und Diphenyls;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Hans-Jürgen v. Petersdorff.*

Vor kurzem haben wir eine Vorstellung von der Konstitution der aus 2-Acetothienon, 5-Methyl-2-acetothienon und 2,5-Dimethyl-3-acetothienon mit Isatin entstehenden, im Gegensatz zum farblosen Atophan selbst gelb gefärbten Thienylatophane entwickelt, indem wir diese als Betaine auffaßten, in denen der Thiophenkern als Auxochrom und die innere Salzform als Chromophor wirkten[2]). Wir haben so auch die Tatsache zu erklären versucht, daß das Thienylatophan[3]) in einer gelben und weißen Form vorkommt, und daß die Salze und Ester der Thienylatophane gar nicht oder nur ganz schwach gefärbt sind.

In dieser Mitteilung beschäftigen wir uns mit atophanartigen Verbindungen von 2,2′- und 3,3′-Dithienylen im Vergleich mit solchen des Diphenyls und, zwischen beiden liegend, des 2-Phenylthiophens sowie des Thiophtens, um weitere Einblicke in die Verhältnisse der Farbe bei Thiophenen und Benzolen zu erhalten.

Von den erforderlichen Ausgangsprodukten waren das 4-Acetyl- und 4,4′-Diacetyl-diphenyl sowie das Acetylthiophten bekannt. Neu dargestellt wurden *5-Acetyl-* und *5,5′-Diacetyl-2,2′-dithienyl*, deren Konstitution sich aus dem sonstigen Verhalten des 2,2′-Dithienyls bei Substitutionen ergibt, ferner *3,3′-Diacetyl-5,5′-dimethyl-2,2′-dithienyl*, dessen Acetylgruppen

[1]) 49. und 50. Mitteilung: A. **541**, 238, 260 (1939).

[2]) Steinkopf, Barlag u. von Petersdorff, A. **540**, 7 (1939).

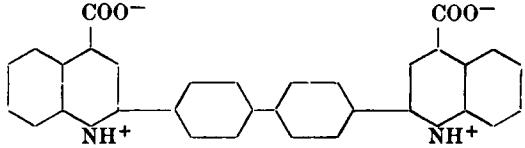
[3]) Hartmann u. Wybert, Helv. **2**, 60 (1919).

mit größter Wahrscheinlichkeit in 3,3'-Stellung sitzen müssen, da die gleiche Stellung bei der Weiterbromierung vom 5,5'-Dibrom-2,2'-dithienyl eingenommen wird[1]), und da im analog gebauten 4,4'-Dimethyl-diphenyl ebenfalls die der Diphenylbindung benachbarten 2- und 2'-Stellungen die reaktionsfähigsten sind, wie es die Bildung von Dimethylphenanthrenchinon mit Oxalychlorid beweist[2]). Für das *4,4'-Diacetyl-2,5,2',5'-tetramethyl-3,3'-dithienyl* liegt die Konstitution aus der Darstellung fest und für *5-Phenyl-2-acetothienon* ergibt sie sich wieder aus Analogiegründen.

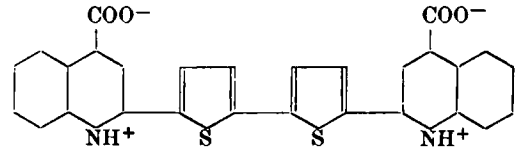
Das Diacetyl-tetramethyl-3,3'-dithienyl ließ sich bisher nicht mit Isatin zur Reaktion bringen. Alle übrigen Acetylverbindungen gaben in normaler Reaktion die entsprechenden Mono- bzw. Di-derivate der Chinolin-4-carbonsäure, also atophanartige Verbindungen. Die Diderivate kann man zweckmäßig als „Diatophane" bezeichnen.

Wir geben den aus Diacetyl-diphenyl und Diacetyl-dithienyl enstehenden Diatophanen entsprechend dem in der 46. Mitteilung Gesagten die Formulierungen I und II. Daraus ergeben sich ohne weiteres die Formeln der entsprechenden Mon-atophane.

I



II

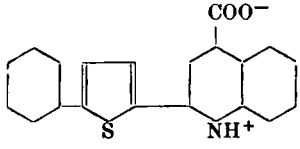


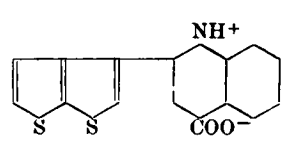
Wie bei den früher beschriebenen Monatophanen des Thiophens, 2-Thiotolens und 2,5-Thioxens besteht auch bei allen jetzt dargestellten atophanartigen Verbindungen ein erheblicher Unterschied in der Farbe einerseits der freien

[1]) Steinkopf, von Petersdorff u. Gording, A. **527**, 272 (1937).
[2]) Liebermann, B. **44**, 1453 (1911); **45**, 1195 (1912).

Säuren und andererseits ihrer Salze oder Ester. Besonders ausgeprägt ist dieser Unterschied in den beiden Diatophanen, indem I hellgelb ist und ein völlig farbloses Salz liefert, während die Farbe von II ein dunkles Rot, die des Natriumsalzes rötlich gelb und die des Methylesters rotorange ist. Das Monatophan des Diphenyls ist nur noch ganz schwach gelblich gefärbt, das Monatophan des Dithienyls dagegen ockergelb; sein Natriumsalz bildet zitronengelbe Nadeln. Das Monatophan des 2-Phenylthiophens (III), das zwischen dem des Diphenyls und Dithienyls steht, ist intensiv gelb gefärbt und bildet ein hellgrünes Natriumsalz.

Daraus ergibt sich zunächst wieder der schon oft betonte starke bathochrome Effekt des Thiophen- bzw. Dithienylkernes gegenüber dem Benzol- bzw. Diphenylkern. Dementsprechend ist auch das Monatophan des Thiophtens, das vielleicht nach IV ein 3-Derivat, vielleicht aber auch ein 2-Derivat ist[1]), intensiv gelb gefärbt.

III 

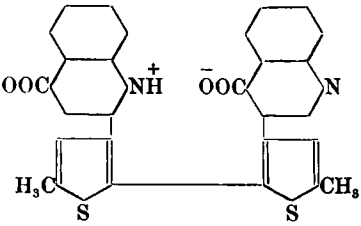
IV 

Das aus 3,3′-Diacetyl-5,5′-dimethyl-2,2′-dithienyl entstehende Diatophan zeigt ein besonderes Verhalten. Aus seiner alkalischen Lösung fällt Eisessig ein hellgelbes *Acetat*, aus dessen amoniakalischer Lösung Kohlendioxyd — aber durchaus nicht quantitativ — das freie Atophan ausscheidet als ebenfalls *gelben* Körper, dessen Farbe auf seinem Wassergehalt beruht, da sie beim Trocknen bei höherer Temperatur in *rot* übergeht und an feuchter Luft oder schneller mit Wasser wieder hervortritt. Das Atophan bildet im Gegensatz zu allen anderen leicht lösliche Alkalisalze und löst sich in Salzsäure, bildet also offenbar ein Hydrochlorid. Es zeigt also einen viel ausgeprägteren sauren und basischen Charakter. Dies führt uns vor allem dazu, ihn als

[1]) Die Konstitution ist noch bei keinem Thiophtenderivat bewiesen, und da im Thionaphten Substitution zuerst in 3-Stellung stattfindet, kann das hier ebenfalls der Fall sein.

3,3'-Derivat zu betrachten, indem wir uns vorstellen, daß gemäß der Formel V hier nur eine Betainbildung zwischen *einer* Carboxylgruppe und *einem* Stickstoffatom (vielleicht auch in Form von Mesomerie) stattfindet, so daß eine saure und eine basische Gruppe mehr oder weniger sich in freier Form vorfinden.

V



Von allen Atophanen (mit Ausnahme von V) wurden durch Decarboxylierung die entsprechenden *Chinolinderivate* erhalten, die mit 2 Chinolinresten, wie sie sich von I und II ableiten, unseres Wissens zum erstenmal. Dabei ergibt sich, daß Mono- und Dichinolinderivat des 2,2'-Dithienyls gefärbt sind, kanariengelb und ockergelb, während alle übrigen, auch die des Phenylthiophens und Thiophtens, farblos sind.

Das zwingt uns zu einer Revision unserer früher angegebenen Auffassung von der Farbe der Atophane, die ja z. T. auf der Farblosigkeit der Chinolinderivate basierte. Der Thiophen- bzw. Dithienylkern wirken nicht als Auxochrom, sondern als Chromophor, da sie ja allein schon Farbigkeit hervorrufen können. Dasselbe trifft dann für den Benzol- bzw. Diphenylkern zu, nur daß hier die auxochrome Wirkung der inneren Salzbildung nötig ist, um, z. B. bei I, die Farbe bis in den sichtbaren Teil des Spektrums zu verschieben.

Übrigens zeichnen sich sowohl die alkalischen Lösungen der Atophane wie die Chinoline in Substanz oder in schwefelsaurer Lösung durch charakteristische und z. T. leuchtend intensive Luminescenzerscheinungen unter der Analysenquarzlampe aus.

Herr Kollege Boëtius hat uns in beiden Arbeiten bei den z. T. sehr geringen Ausbeuten besonders dankenswert durch Mikroanalysen unterstützt.

Versuche.

4-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-diphenyl.

2,4 g 5-Acetyl-diphenyl, 2 g Isatin, 30 ccm Kalilauge[1]), 5 ccm Alkohol werden 12—15 Stunden im Ölbad auf 110° erhitzt. Essigsäure fällt dann aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes das Monatophan des Diphenyls, das aus Nitrobenzol schwach hellgelb herauskommt. Schmelzp. 289 bis 290°.

26,01 mg Subst.: 77,36 mg CO_2, 10,58 mg H_2O.

$C_{22}H_{15}O_2N$ Ber. C 81,23 H 4,62 Gef. C 81,12 H 4,55.

Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzin. Luminescenz der alkalischen Lösung leuchtend hellblau[2]). Das Natriumsalz ist farblos.

4,4'-Di-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-diphenyl (I).

2,4 g 4,4'-Diacetyl-diphenyl, 3 g Isatin, 15 ccm Kalilauge, 3 ccm Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade. Dann mit Wasser kochen. Beim Erkalten scheidet sich das farblose Kalisalz des Atophans aus, das durch Umkrystallisieren gereinigt und aus dessen wäßriger Lösung das Atophan selbst mit Essigsäure ausgefällt wird. Hellgelber, krystalliner, völlig unlöslicher Körper. Bei 320° noch nicht geschmolzen. Ausbeute 2,1 g. Luminescenz der alkalischen Lösung stumpf hellblau.

18,49 mg Subst.: 52,01 mg CO_2, 6,61 mg H_2O.

$C_{32}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 77,40 H 4,06 Gef. C 76,72 H 4,00.

2,2'-Dithienyl und Acetylchlorid.

3 g 2,2'-Dithienyl und 4 g Acetylchlorid in 20 ccm thiophenfreiem Benzol werden mit 6 g Titantetrachlorid in 10 ccm Benzol versetzt. Heftige Reaktion unter Rotfärbung. Man kocht 2 Stunden auf dem Wasserbade, destilliert dann das mit Wasser versetzte Reaktionsgemisch mit Dampf, wobei langsam Zersetzung der Titan-Doppelverbindung stattfindet und *5-Acetyl-2,2'-dithienyl* übergeht (0,9 g). Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol mit Tierkohle und Hochvakuumsublimation fast weißer Körper vom Schmelzpunkt 114,5—115,5°.

---

[1]) Es wurde stets 28-proc. Kalilauge verwendet.

[2]) Luminescenz stets unter der Analysenquarzquecksilberlampe.

4,260 mg Subst.: 8,985 mg CO_2, 1,430 mg H_2O.

$C_{10}H_8OS_2$ Ber. C 57,66 H 3,89 Gef. C 57,52 H 3,76.

Löslich in Äther und sehr wenig mit bläulicher Fluorescenz in Wasser.

Der nicht flüchtige Destillationsrückstand wird abfiltriert, mit viel Dioxan ausgekocht; daraus wird mit Wasser *5,5'-Diacetyl-2,2'-dithienyl* gefällt. 0,6 g. Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Dioxan 231—232°.

19,68 mg Subst.: 41,50 mg CO_2, 7,27 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O_2S_2$ Ber. C 57,60 H 4,03 Gef. C 57,51 H 4,13.

5-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-2,2'-dithienyl.

0,9 g 5-Acetyl-2,2'-dithienyl werden mit 1,04 g Isatin, 5 ccm Kalilauge und 1 ccm Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Mit Essigsäure Ausfallendes 2-mal aus wäßrigem Dioxan mit Tierkohle krystallisieren. Schmelzp. 237—238°.

20,55 mg Subst.: 48,55 mg CO_2, 6,28 mg H_2O.

$C_{18}H_{11}O_2NS_2$ Ber. C 64,08 H 3,29 Gef. C 64,43 H 3,42.

Das Natriumsalz bildet citronengelbe Nadeln; seine Lösung luminesciert grüngelb.

5,5'-Di-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-2,2'-dithienyl (II).

0,55 g 5,5'-Diacetyl-2,2'-dithienyl mit 0,7 g Isatin, 10 ccm Kalilauge und 2 g Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten entstehender Krystallbrei wird in warmem Wasser gelöst, filtriert und im Filtrat mit Essigsäure das rote, amorphe Atophan gefällt. Ist unlöslich, schmilzt nicht.

24,79 mg Subst.: 60,42 mg CO_2, 7,52 mg H_2O.

$C_{28}H_{16}O_4N_2S_2$ Ber. C 66,13 H 3,17 Gef. C 66,47 H 3,39.

Das Natriumsalz ist goldgelb, seine Lösung rötlich-gelb, mit grüngelber Luminescenz. Pyridin gibt ein gelbes, krystallisierendes Salz.

Der *Dimethylester* entsteht beim Stehenlassen der festen Substanz mit ätherischer Diazomethanlösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Dabei hellt sich die Farbe auf. Man filtriert ab und krystallisiert 2-mal aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Benzin (Siedep. 100—110°) um. Rotoranger Körper. Schmelzp. 271—273°.

20,25 mg Subst.: 49,84 mg CO_2, 6,90 mg H_2O. — 25,55 mg Subst.: 1,158 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{30}H_{20}O_4N_2S_2$ Ber. C 67,15 H 3,76 N 5,22
Gef. „ 67,12 „ 3,81 „ 5,18.

3,3'-Diacetyl-5,5'-dimethyl-2,2'-dithienyl.

Zu 2,5 g 5,5'-Dimethyl-2,2'-dithienyl und 2,5 g Acetylchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung 5 g Aluminiumchlorid geben. Bei Zimmertemperatur über Nacht stehen lassen, noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmen, zersetzen, mit Dampf Flüchtiges abtreiben, Rückstand abfiltrieren, mit Eisessig auskochen, mit Wasser fällen und aus Benzin (Siedep. 70—80°) umkrystallisieren. Hellgelbe Substanz. Schmelzp. 109—111°.

18,14 mg Subst.: 40,40 mg CO_2, 8,51 mg H_2O. — 4,094 mg Subst.: 7,060 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$	Ber.	C 60,41	H 5,07	S 23,01
	Gef.	„ 60,74	„ 5,25	„ 23,68.

3,3'-Di-[chinolyl-4-carbonsäure]-5,5'dimethyl-2,2'-dithienyl (V).

2 g 3,3'-Diacetyl-5,5'-dimethyl-2,2'-dithienyl mit 3 g Isatin, 20 ccm Kalilauge und 10 ccm Alkohol 24 Stunden im Ölbad auf 100—110° erhitzen. Nach Verdünnen mit Wasser fällt Essigsäure gelbbraunen Körper. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln außer Eisessig, aus dem er mit Wasser als hellgelber Niederschlag vom Schmelzp. 222—224° herausfällt. Die Analyse stimmt auf das *Monoacetat* des Atophans.

19,03 mg Subst.: 45,27 mg CO_2, 7,03 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}O_4N_2S_2 . CH_3COOH$

Ber. C 64,40 H 4,06 Gef. C 64,88 H 4,31.

Aus seiner ammoniakalischen Lösung fällt Kohlendioxyd einen feinen, gelben Körper, der bei 209° (Zers.) schmilzt. Er ist wasserhaltig und hygroskopisch. Beim Trocknen wird er rot, die Farbe des Atophans.

17,19 mg Subst.: 41,79 mg CO_2, 6,17 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}O_4N_2S_2$ Ber. C 67,16 H 3,73 Gef. C 66,50 H 4,03.

2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dithienyl

läßt sich besser als früher angegeben[1]) so darstellen, daß 12 g frisch destilliertes 3-Jod-2,5-thioxen mit 5 g mit Petroläther gewaschener Kupferbronce im Ölbad mit Steigrohr erhitzt werden. Bei 220—240° Außentemperatur beginnt Reaktion; man hält einige Zeit dabei, steigert dann bis auf 250° und läßt erkalten, wenn Joddämpfe auftreten und die Innentemperatur fällt. Aufarbeitung wie früher. Ausbeute 2,6 g = 47 Proc. d. Th.

---

[1]) Steinkopf, Barlag u. v. Petersdorff, A. **540**, 11 (1939).

4,4'-Diacetyl-2,5,2',5'-tetramethyl-3,3'-dithienyl.

2,6 g Tetramethyldithienyl, 2,5 g Acetylchlorid, 10 ccm Benzol, dazu unter Kühlung 6 g Titantetrachlorid. Über Nacht bei Zimmertemperatur stehen lassen, zersetzen, Flüchtiges mit Dampf abtreiben, Rückstand mit Äther ausziehen, diesen mit Natriumsulfat und Tierkohle behandeln und verjagen. Rückstand, der in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist, wird aus Petroläther mit Kohlensäure-Äther ausgefroren. Schmelzp. 90—91°.

19,66 mg Subst.: 45,23 mg CO_2, 10,36 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2S_2$ Ber. C 62,72 H 5,93 Gef. C 62,75 H 5,90.

5-Phenyl-2-acetothienon.

7,5 g 2-Phenyl-thiophen, 4 g Acetylchlorid und 15 ccm Benzol reagieren sehr lebhaft mit 10 g Titantetrachlorid in 5 ccm Benzol unter Wasserkühlung. Am nächsten Tage mit Dampf *5-Phenyl-2-acetothienon* abblasen. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Siedepunkt 70—80°) bei 115—118°. Äther löst leicht.

24,48 mg Subst.: 63,98 mg CO_2, 11,10 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}OS$ Ber. C 71,25 H 4,99 Gef. C 71,51 H 5,09.

5-Phenyl-2-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-thiophen (III).

1,2 g Phenyl-acetothienon, 1,2 g Isatin, 30 ccm Kalilauge und 5 ccm Alkohol eine Nacht im Ölbad unter Rückfluß auf 120° erwärmen. Mit Wasser bis zur Lösung des sich bildenden gelben Körpers verdünnen, ausäthern. Dabei bilden sich 3 Schichten, außer der ätherischen eine obere dunkelrote und eine untere hellgelbe. Aus der roten fällt verdünnte Essigsäure rötlichen Niederschlag. Aus Alkohol intensiv gelber Körper vom Schmelzp. 230—231°. Ausbeute 1,2 g.

17,60 mg Subst.: 46,80 mg CO_2, 5,91 mg H_2O.

$C_{20}H_{13}O_2NS$ Ber. C 72,49 H 3,96 Gef. C 72,52 H 7,76.

Das Natriumsalz ist hellgrüngelb, die Luminescenz seiner Lösung lichtgrün.

2- oder 3-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-thiophten (IV?).

1 g Acetyl-thiophten[1]) vom Schmelzp. 115—116°, 1,5 g Isatin, 20 ccm Kalilauge und 5 ccm Alkohol 24 Stunden im Ölbad auf 110° erhitzen. Essigsäure fällt aus der wäßrigen Lösung 2 g orangerotes Atophan, das aus Nitrobenzol mit Tierkohle umkrystallisiert wird

[1]) Challenger u. Harrison, C. **1935**, II, 1547.

Intensiv gelber Körper. Sublimierbar im Hochvakuum. Schmelzp. 260 bis 262° unter Schwarzfärbung. Unlöslich in Äther, Benzol, Eisessig.

18,04 mg Subst.: 40,90 mg CO_2, 4,73 mg H_2O.

$C_{16}H_9O_2NS_2$ Ber. C 61,73 H 2,90 Gef. C 61,83 H 2,93.

4-[2-Chinolyl]-diphenyl[1]).

Aus 4-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-diphenyl. Reinigung aus Benzin (Siedep. 70—80°). Farblose Nadeln vom Schmelzp. 175—177°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Luminescenz der festen Substanz und der Lösung in konz. Schwefelsäure leuchtend blau.

29,38 mg Subst.: 96,32 mg CO_2, 14,02 mg H_2O.

$C_{21}H_{15}N$ Ber. C 89,67 H 5,34 Gef. C 89,41 H 5,34.

4,4'-Di-[2-chinolyl]-diphenyl.

Aus 2 g 4,4'-Di-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-diphenyl 0,6 g Rohprodukt, das aus Nitrobenzol Krystalle vom Schmelzp. 314—315° gibt. Unlöslich in Äther, Alkohol, Benzin. Lumineszieren fest und in Lösung hellblau.

23,18 mg Subst.: 75,16 mg CO_2, 9,97 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}N_2$ Ber. C 88,21 H 4,94 Gef. C 88,43 H 4,81.

5-[2-Chinolyl]-2,2'-dithienyl.

Das Rohdestillat aus 5-[2-Chinolyl-4-carbonsäure]-2,2'-dithienyl wird in Äther mit Tierkohle behandelt, der Äther eingeengt und die Substanz mit Äther–Kohlensäure ausgefroren. Kanariengelbe Nadeln vom Schmelzp. 142—143°. Die ätherische Lösung fluoresciert schwach blau im Tageslicht, intensiv im Quecksilberlicht, die gelbe schwefelsaure Lösung fluoresciert grün.

3,522 mg Subst.: 9,055 mg CO_2, 1,200 mg H_2O.

$C_{17}H_{11}NS_2$ Ber. C 69,63 H 3,79 Gef. C 70,12 H 3,8

5,5'-Di-[2-chinolyl]-2,2'-dithienyl.

Aus 5,5'-Di-[2-chinolyl-4-carbonsäure]-2,2'-dithienyl erhält man gelbes, bald erstarrendes Öl. Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Benzin (Siedep. 100—110°). Ockergelbe Krystalle vom

[1]) Dies und die folgenden Chinolinderivate wurden stets durch trockne Destillation eines Gemisches des Atophans mit der 6—8-fachen Menge Natronkalk hergestellt.

Schmelzp. 243—244°. Luminesziert in Substanz und in schwefelsaurer Lösung intensiv gelb.

17,59 mg Subst.: 47,74 mg CO_2, 6,53 mg H_2O.

$C_{26}H_{16}N_2S_2$ Ber. C 74,27 H 3,83 Gef. C 74,02 H 4,15

2- oder 3-[2-Chinolyl]-thiophten.

Aus dem Thiophten-atophan als gelblicher Körper; nach Umkrystallisieren aus Benzin (Siedep. 70—80°) mit Tierkohle und Sublimation im Hochvakuum weiße Nadeln vom Schmelzp. 214—215°, vorher Sintern. Unlöslich in Äther. In Petroläther in Spuren löslich, doch zeigt die Lösung im Quecksilberlicht leuchtend blaue Luminiscenz. Konz. Schwefelsäure löst gelb bis rotorange; Luminescenzfarbe mattblau.

4,465 mg Subst.: 11,010 mg CO_2, 1,325 mg H_2O.

$C_{15}H_9NS_2$ Ber. C 67,40 H 3,45 Gef. C 67,25 H 3,32.

Studien in der Thiophenreihe. LII.

Abkömmlinge des 3-Brom- und 2,3-Dibrom-thiophens;

von *Wilhelm Steinkopf*

(zum Teil mit Hans-Jürgen v. Petersdorff).

3-Bromthiophen ist bisher als Nebenprodukt bei der Grignardierung von 2,3,5-Tribrom-thiophen und in sehr mäßiger Ausbeute durch Grignardieren und Zersetzen des aus Tribromthiophen entstehenden Gemisches von 2,3- und 2,4-Dibromthiophen erhalten worden.[1]) Nachdem jetzt reines 2,3-Dibrom-thiophen in bequemster Weise durch Decarboxylierung von 4,5-Dibrom-2-thiophensäure darstellbar ist[2]), kann man aus diesem 3-Bromthiophen in einer Ausbeute von 56 Proc. d. Th. erhalten. Einige Derivate davon wurden dargestellt, um ihren Schmelzpunkt mit dem von Isomeren zu vergleichen im Hinblick auf die früher gemachte Beobachtung der Gleichheit von Schmelz- und Mischschmelzpunkten isomerer Thiophene[2]), allerdings bisher ohne Erfolg.

[1]) Steinkopf, Jacob u. Penz, A. **512**, 158 (1934).

[2]) Steinkopf u. Köhler, A. **532**, 281 (1937).

Mit Quecksilberacetat in siedendem Eisessig erhält man das *Tri-[acetoxymercuri]-3-bromthiophen*, das sich in üblicher Weise mit Kochsalz zur Tri-[chlormercuri]-verbindung umkochen läßt, die dann mit Jod *2,4,5-Trijod-3-bromthiophen* gibt. Arbeitet man in 50 proc. Essigsäure bei 50°, so bekommt man auch hier[1]) nur das *2,5-Di-[acetoxymercuri]-3-bromthiophen*, das man, ebenfalls über die Di-[chlormercuri]-verbindung, in *3-Brom-2,5-dijod-thiophen* überführen kann. Daß die Jodatome und damit auch das Quecksilber in beiden α-Stellungen sitzen, beweist der leichte Übergang des Bromdijod-thiophens mit Brom in Tetrabromthiophen. β-ständiges Jod wird in solchem Falle nicht angegriffen.[2])

Über ein flüssiges Sulfochlorid wurde ein *Sulfamid* des 3-Bromthiophens erhalten, für das die 2-Stellung der SO_2NH_2-Gruppe sehr wahrscheinlich ist, da dies nach früheren Erfahrungen die reaktionsfähigste Stelle ist.[3])

Das früher[4]) durch Einwirkung von Jod auf die Magnesiumverbindung von 2,3,5-Tribromthiophen erhaltene *2,3-Dibrom-5-jod-thiophen* entsteht einfacher durch direkte Jodierung von 2,3-Dibromthiophen. Mit Kupferbronze läßt sich das Jod unter Bildung von *4,5,4',5'-Tetrabrom-2,2'-dithienyl* herausnehmen. Somit ist nun das letzte der drei möglichen Isomeren symmetrischer Tetrabrom-2,2'-dithienyle bekannt.[5]) Eine Zusammenstellung zeigt den sehr wesentlichen Einfluß der Stellung der Bromatome auf den Schmelzpunkt:

Name	Schmelzp. in °
3,4,3',4'-Tetrabrom-2,2'-dithienyl	110
3,5,3',5'- „ „ „	139—149
4,5,4',5'- „ „ „	181

[1]) Steinkopf u. Killingstad, A. 532, 288 (1937).
[2]) Steinkopf, Schmitt u. Fiedler, A. 527, 239 (1937).
[3]) Steinkopf, Schmitt u. Fiedler, a. a. O.
[4]) Steinkopf, Jacob u. Penz, a. a. O.
[5]) v. Auwers u. Bredt. B. 27, 1745 (1894); Steinkopf u. Köhler, A. 522, 23 (1936); Steinkopf, v. Petersdorff u. Gording, A. 527, 272 (1937).

Nachdem man jetzt weiß, daß im 2,2'-Dithienyl die 5- und 5'-Stellungen am reaktionsfähigsten sind, und daß 5,5'-Dibrom-2,2'-dithienyl zum 3,5,3',5'-Tetrabromderivat weiter bromiert wird, kann man über die ihrer Konstitution nach noch nicht bewiesenen Halogen-dithienyle bei der Erfahrungstatsache, daß die Substitution aller Halogene sich nach gleichen Gesetzen vollzieht, folgendes mit Sicherheit aussagen:

Dichlor-2,2'-dithienyl[1]) muß die 5,5'-Verbindung sein, und in dem daraus entstehenden *Trichlor*derivat[1]) müssen die Chloratome die Stellungen 3,5,5'-, im *Tetrachlor*derivat[2]) 3,5,3',5'- einnehmen. Das durch dessen Bromierung resultierende Produkt[2]) muß dann *3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dibrom-2,2'-dithienyl* und das aus Trichlordithienyl gebildete[1]) muß *3,5,5'-Trichlor-4,3',4'-tribrom-2,2'-dithienyl* sein. Schließlich muß das Bromierungsprodukt vom Dichlordithienyl[1]) der Form *5,5'-Dichlor-3,4,3',4'-tetrabrom-2,2'-dithienyl* entsprechen.

Versuche.

3-Bromthiophen.

62 g 2,3-Dibrom-thiophen und 62 g Bromäthyl in 500 ccm Äther werden mit 19,8 g Magnesium grignardiert und zum Schluß 5 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Man zersetzt, vertreibt den Äther, destilliert mit Wasserdampf und dann übergehendes Öl zuerst mit *Hahn*schem Aufsatz (Brombenzol als Siedeflüssigkeit). Beim Rektifizieren siedet fast das Ganze bei 154—160°. Ausbeute 23,5 g = 56 Proc. d. Th.

Mercurierung: 1. Zu einer filtrierten Lösung von 20 g Mercuriacetat in 200 ccm 50. proc. Essigsäure werden bei 50° 5 g 3-Bromthiophen gegeben. Man hält 30 Minuten bei 50—55°, läßt erkalten, saugt Ausgeschiedenes ab und wäscht mit verd. Essigsäure, Alkohol und Äther. Ausbeute 17,5 g. Aus Eisessig Nädelchen, die nicht schmelzen. Alkohol und Benzol lösen das *2,5-Di-[acetoxymercuri]-3-bromthiophen* nicht.

6,700 mg Subst.: 3,947 mg Hg.

$C_6H_7O_4BrSHg_2$ Ber. Hg 58,91 Gef. Hg 58,91.

2. Eine filtrierte Lösung von 15 g gelbem Quecksilberoxyd in 75 ccm Eisessig wird mit 2 g 3-Bromthiophen unter Schütteln (sonst starkes Stoßen) und Rückfluß 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten abfiltrieren, mit Eisessig, Alkohol und Äther waschen. Das *2,4,5-Tri-[acetoxymercuri]-3-bromthiophen* ist ein unschmelzbares, völlig unlösliches weißes Pulver.

6,718 mg Subst.: 4,306 mg Hg.

$C_{10}H_9O_6BrSHg_3$ Ber. Hg 64,03 Gef. Hg 64,10.

---

[1]) Thöl u. Eberhard, B. 26, 2945 (1893).

[2]) Eberhard, B. 28, 2385, 3302 (1895).

3-Brom-2,5-dijod-thiophen.

Die Di-[acetoxymercuri]-verbindung wird mit überschüssiger Kochsalzlösung 3 Stunden gekocht, filtriert, mit Wasser ausgekocht und getrocknet. 5 g der Di-[chlormercuri]-verbindung wird mit einer Lösung von 10 g Jodkalium und 5 g Jod in Wasser $^1/_2$ Stunde geschüttelt, der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, nach dem Trocknen mit Äther digeriert, vom darin Unlöslichen filtriert und das Filtrat eingedampft. Verbleibendes Öl erstarrt beim Reiben. Nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 55—56°.

21,36 mg Subst.: 9,22 mg CO_2, 0,76 mg H_2O.

C_4HBrJ_2S Ber. C 11,57 H 0,25 Gef. C 11,77 H 0,40.

Läßt man den Körper kurze Zeit mit überschüssigem Brom zusammen, dunstet dies ab und reinigt den Rückstand aus Alkohol, so zeigt er den für *Tetrabromthiophen* angegebenen Schmelzp. und Mischschmelzp. 117—118°.

3-Brom-2,4,5-trijod-thiophen.

Analog durch Umkochen der Tri-[acetoxymercuri]-verbindung mit Kochsalz und Schütteln von 4 g der Tri-[chlormercuri]-verbindung mit 10 g Jodkalium und 6 g Jod in Wasser. Aufarbeiten wie oben. Rohprodukt aus Benzin (Siedep. 100—110°) umkrystallisieren. Schmelzp. 156—157°. Gelblichweiße Krystalle, leicht löslich in Benzol, heißem Benzin und Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in heißem Alkohol.

3,949 mg Subst.: 1,305 mg CO_2, 0,040 mg H_2O.

C_4BrJ_3S Ber. C 8,87 H 0,00 Gef. C 9,01 H 0,11.

3-Bromthiophen-2-sulfamid.

5 g 3-Bromthiophen werden langsam unter Kühlung mit Kältemischung zu 20 g Chlorsulfonsäure getropft. Nach 5 Minuten gibt man auf Eis, ästhert aus, neutralisiert die wässrige Lösung mit fester Soda, dampft ein, trocknet bei 110° und erhitzt mit überschüssigem Phosphorpentachlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade. Man gibt auf Eis, ästhert wieder aus, verjagt nach dem Trocknen den Äther und erwärmt zurückbleibendes öliges Sulfochlorid mit festem Ammoncarbonat erst auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme. In kaltem Wasser Unlösliches befreit man mit Äther von Schmieren und krystallisiert aus heißem Wasser mit Tierkohle um. Nädelchen vom Schmelzp. 163—164°.

19,50 mg Subst.: 1,03 ccm N (19°, 748 mm).

$C_4H_4O_2NBrS_2$ Ber. N 5,78 Gef. N 6,03.

2,3-Dibrom-5-jodthiophen.

Zu 20 g 2,3-Dibromthiophen im gleichen Vol. Benzol werden 40 g Jod und 20,7 g gelbes Quecksilberoxyd auf einmal gegeben. Man erwärmt schwach und läßt eine Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Äther, verjagt diesen, destilliert den Rückstand mit Wasserdampf, wobei zuerst ein Öl, später Krystalle übergehen, die aus Alkohol krystallisiert werden. Schmelzp. 58—58,5°.

4,5,4',5'-Tetrabrom-2'2-dithienyl.

2,5 g 2,3-Dibrom-5-jodthiophen werden mit der gleichen Menge Kupferbronze etwa $^1/_2$ Stunde auf 240° erhitzt. Man kocht die gepulverte Schmelze mit Aceton gut aus, verdampft das Lösungsmittel und reinigt den Rückstand aus Benzin (Siedep. 70—80°) mit Tierkohle und Sublimation im Hochv. Schmelzp. 181°.

3,792 mg Subst.: 2,785 mg CO_2, 0,200 mg H_2O.

$C_8H_2Br_4S_2$ Ber. C 19,92 H 0,52 Gef. C 20,03 H 0,59.

Wird die Substanz $^1/_2$ Stunde mit Brom stehen gelassen, so resultieren nach dem Verdampfen des Broms und Reinigen des Rückstandes aus Benzol Krystalle vom Schmelzp. 257—258° des *Hexabrom-2,2'-dithienyls.*

Über den sterischen Verlauf dimerisierender Reduktionen;

von *Nils Andreas Sörensen*, *Jörgine Stene* und *Eirik Samuelsen.*

[Aus dem Institut für organische Chemie der Norweg. Techn. Hochschule in Trondheim.]

(Eingelaufen am 12. Dezember 1939.)

Bei der dimerisierenden Reduktion von unsymmetrischen Ketonen zu Pinakonen und Aldehyden zu Glycolen ist seit langem bekannt, daß je nach dem Reduktionsverfahren eine sterische Auswahl stattfinden kann. N. Zinin[1]) hat schon

[1]) A. **123**, 125 (1862).

1862 festgestellt, daß Benzaldehyd bei Zinkstaubreduktion mit mehr als 75-proc. Ausbeute Hydrobenzoin liefert. Dies Ergebnis wurde von R. Kuhn und O. Rebel[1]) bestätigt, die auch in den Mutterlaugen keine Spur des Iso-hydrobenzoins nachweisen konnten. Durch die Zerlegung des Iso-hydrobenzoins in optische Antipoden durch E. Erlenmeyer jr.[2]) war inzwischen festgestellt, daß bei der von Zinin aufgefundenen dimerisierenden Reduktion des Benzaldehyds mit Zn–HCl ausschließlich *meso*-Glycol gebildet war.

Andere Reduktionsmittel wie Na und Alkohol[1]) oder VSO_4[3]) führen dagegen zu Mischungen von Hydrobenzoin und Iso-hydrobenzoin. Bei der von P. Genvresse[4]) durchgeführte Zink–Kupfer–Paar-Reduktion von Glyoxylsäure wurde aber wieder nur eine der möglichen Dioxy-bernsteinsäuren gefunden; diesmal entstand aber die *racem*-Verbindung: die Traubensäure. Genvresse gibt weder die erhaltenen Ausbeuten an, noch wird über eventuelle Suche nach der *meso*-Weinsäure etwas berichtet. Neuere Untersuchungen über diese Reaktion liegen anscheinend nicht vor.

R. Kuhn und O. Rebel[1]), die die Konfiguration von Divinyl-glycolen durch Ozonabbau und Oxydation zu Traubensäure bzw. meso-Weinsäure feststellten, waren der Ansicht, daß die sterische Auswahl auch bei anderen Zink–Kupfer–Paar-Reduktionen wie z. B. der des Acroleins und des Crotonaldehyds fast quantitativ war. Lespieau und Wiemann[5]) haben jedoch zeigen können, daß bei der $AgClO_3$–OsO_4-Oxydation des Divinyl-glycols sowohl d,l-Mannit wie Allit (Allodulcit) gebildet wird[6]). Aus 100 g Divinyl-glycol wurden 11 g d,l-Mannit und 15 g Allit erhalten. Lespieau und Wiemann konnten weiter das bei Zink–Kupfer–Paar-Reduktion erhaltene Divinyl-glycol in eine feste (Schmelzpunkt 18°) und flüssige Form trennen. Das feste Divinyl-

[1]) B. **60**, 1565 (1927).
[2]) E. Erlenmeyer jr., B. **30**, 1531 (1897).
[3]) J. B. Conant u. H. B. Cutter, Am. Soc. **48**, 1016 (1926).
[4]) Bl. [3] **7**, 226 (1892). [5]) Bl. **53**, 1107 (1933).
[6]) Was die Konfiguration des Allodulcits betrifft vgl. M. Steiger u. T. Reichstein, Helv. **19**, 184 (1936).

glycol, das wahrscheinlich mit einem früher von P. van Romburgh und W. van Hasselt[1]) aus dem Tetra-bromid regenerierten Divinyl-glycol (Schmelzp. 10°) identisch ist, bildet bei der Chlorat-Osmiumoxyd-Oxydation ausschließlich Allit, ist demzufolge *meso*-Divinyl-glycol.

Es ist J. Wiemann[2]) gelungen, das zuerst von E. Charon[3]) dargestellte Di-propenyl-glycol über die Phenylurethane in zwei Di-propenyl-glycole (Schmelzp. 48° und 23°) zu zerlegen. Die Trennung der Phenylurethane ist ziemlich umständlich, gelingt dagegen glatt bei den beim Hydrieren erhaltenen Di-propyl-äthylen-glycolen[4]). W. G. Young, L. Levanas und Zene Jasaitas konnten feststellen, daß *meso*- und *racem*-Form im Verhältnis 1:1 entstanden waren.

Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen stehen im auffallenden Widerspruch zu den Oxydationsversuchen von R. Kuhn und O. Rebel. Die Reduktionsbedingungen waren zwar etwas verschieden, was in den weit niedrigeren Ausbeuten an den flüssigen Glycolen bei Kuhn und Rebel zum Ausdruck kommt; daß dabei ausschließlich eines der diastereomeren Glycole verloren gehen soll, ist nicht ersichtlich.

Bei den festen Glycolen wie Hydrobenzoin und Hydrocinnamoin sind die spontan auskrystallisierenden Formen leicht rein zu erhalten. In diesen beiden Fällen sind es die *meso*-Formen. R. Kuhn und O. Rebel bemerken schon, daß die Möglichkeit besteht, daß geringe Mengen des diastereomeren Glycols in der Mutterlauge stecken. R. Kuhn und A. Winterstein[5]), die die fast quantitative Bildung von Diphenyl-hexa-trien aus Hydrocinnamoin und P_2J_4 entdeckten, haben auch dasselbe Verfahren an der bei der Aluminiumamalgam-Reduktion des Zimtaldehyds neben Hydrocinnamoin in größerer Menge (~ 90 Proc.) anfallenden Schmiere anzuwenden versucht. Es wurden aber aus 47 g

[1]) Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **35**, 40—42 (1932); C. **1932**, I, 3162.

[2]) A. ch. **5**, 267 (1936).

[3]) A. ch. Phys. [7] **17**, 266 (1899).

[4]) Am. Soc. **58**, 2274 (1936).

[5]) Helv. **11**, 87 (1928).

Material nur 0,6 g Diphenyl-hexatrien erhalten, das aus noch gelöstem Hydrocinnamoin entstanden sein kann. J. B. Conant und H. B. Cutter[1]), die VSO_4 als Reduktionsmittel benutzten, erhielten neben 5 Proc. Hydrocinnamoin eine Schmiere, die auch nach Acetylierung oder Benzoylierung nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. In den bei diesen verschiedenen Reduktionsverfahren neben dem Hydrocinnamoin vom Schmelzp. 156° anfallenden Schmieren stecken aber eine oder mehrere Verbindungen, die bei der trocknen Destillation bei 250—350° Terphenyl bilden. Auffallend ist die von J. F. Thorpe und Mitarbeitern[2]) festgestellte Bildung des Terphenyls auch bei der Destillation bei niederer Temperatur im Vakuum (110—200°), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und besonders bei einem Versuch, diese Schmiere nach dem Schotten-Baumann-Verfahren bei Zimmertemperatur zu benzoylieren.

Für andere Zwecke brauchten wir als Modellsubstanz größere Mengen Hydrocinnamoin, das wir nach der Vorschrift von R. Kuhn und A. Winterstein[3]) mit der angegebenen Ausbeute von ~20 Proc. erhielten. Anschließend an die Versuche von Thorpe und Mitarbeitern versuchten wir eine Benzoylierung des Mutterlaugensirups mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung bei 0°. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur haben wir das Terphenyl nie gefunden, dagegen haben wir aber ein schwerlösliches, schön krystallisierendes Benzoat vom Schmelzp. 165,5° in einer Ausbeute von 50 g aus 100 g des angewandten Sirups bekommen. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers zeigten, daß es sich um ein Isomeres des Hydrocinnamoin-dibenzoates $C_{32}H_{26}O_4$ von J. Thiele[4]) handelt. Ein Vergleich mit reinem Dibenzoylhydrocinnamoin (Schmelzp. 173—174°) zeigt aber deutliche Unterschiede in der Krystallform. Der Mischschmelzpunkt beider Körper liegt weiter bei 138—145°.

---

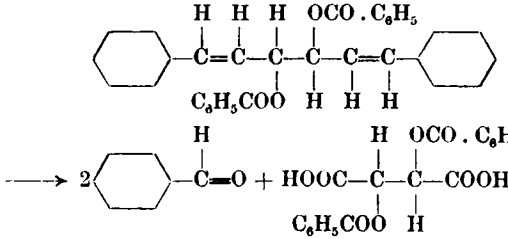
[1]) a. a. O.

[2]) E. H. Farmer, B. D. Larvia, Th. Maclean Switz u. J. F. Thorpe, Soc. **1927**, 2937.

[3]) Helv. **11**, 104 (1928).

[4]) B. **32**, 1296 (1899).

Die neue Verbindung muß deshalb ein Stellungs- oder Diastereomeres des Hydrocinnamoins sein. Wie oben angegeben, ist das Hydrocinnamoin nach den Untersuchungen von R. Kuhn und O. Rebel die *meso*-Form. Das racemische Hydrocinnamoin ist unbekannt; außerdem ist an stellungsisomere 1,6-Diphenyl-hexadien-diole zu denken. Die Konstitution des neuen Dibenzoates haben wir durch Ozonabbau festgestellt. Dabei wurde neben 1,6 Mol Benzaldehyd (als p-Nitrophenylhydrazon abgefangen) *Dibenzoyl-traubensäure* erhalten. Dadurch ergibt sich eindeutig das Vorliegen der Dibenzoylverbindung des *racem*-Hydrocinnamoins.



Auf unverestertes *racem*-Hydrocinnamoin umgerechnet ergibt sich ein Minimalgehalt der Reduktionsmischung von 20—21 Proc. des *racem*-Glycols. Bei der Zn–Cu–Paar-Reduktion des Zimtaldehyds wird also *meso*- und *racem*-Glycol im Verhältnis 1:1 gebildet.

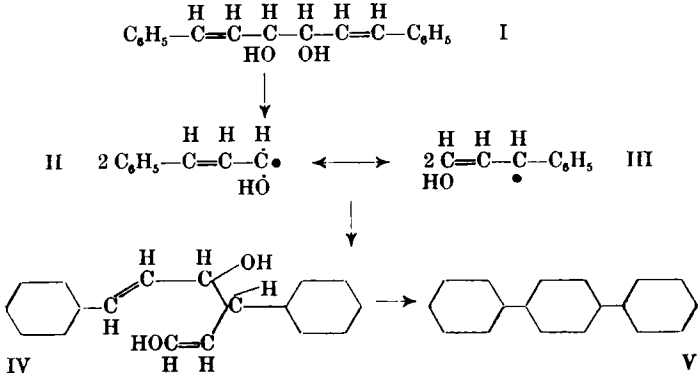
Wir haben das neue Benzoat mit $^n/_2$-alkoholischer Kalilauge verseift und sind dabei in äußerst glatter Reaktion zum freien *racem*-Hydrocinnamoin gekommen, das in schönen Nadeln krystallisiert und den Schmelzp. 107,5° zeigt. Wir nehmen an, daß beim Verseifen keine Verschiebung der Hydroxylgruppen stattfindet, da bei nochmaliger Benzoylierung das Dibenzoat (Schmelzp. 165,5°) zurückgewonnen wird. Thiele hat schon festgestellt[1]), daß das Dibenzoyl-*meso*-hydrocinnamoin beim Verseifen *meso*-Hydrocinnamoin ohne Umlagerung zurückbildet.

Wir schlagen vor, daß das alte Hydrocinnamoin von Thiele (Schmelzp. 156—158°) „meso-Hydrocinnamoin" genannt wird, das neue vom Schmelzp. 107,5° „racem-Hydrocinnamoin". Die Bezeichnung

[1]) B. 32, 1296 (1899).

„iso", die sonst bei entsprechenden Glycol-diastereomeren Verwendung gefunden hat, ist schon von R. Kuhn[1]) für das 1, 6-Diphenyl-hexadien-2, 4-diol-1, 6 in Anspruch genommen.

Was die Bildung des Therphenyls betrifft sei kurz erwähnt, daß dieser Körper im Gegensatz zur Angabe Thieles bei der trocknen Destillation auch von *meso*-Hydrocinnamoin (I) gebildet wird. Wahrscheinlich erleidet die mittelständige Einfachbindung des Moleküls, die entsprechend der Doppelbindungsregel[2]) 2-fach aktiviert ist, eine Pyrolyse in 2 Radikale (II).



Das Radikale II ist elektromer mit Radikal III. Wenn die elektomeren Radikale II und III sich zu einem neutralen Molekül vereinigen, entsteht (IV), das durch Wasseraustritt in Terphenyl (V) übergeht.

Bei der Pyrolyse des Divinyl-glycols (VI) und Dipropenyl-glycols bilden sich nach den Untersuchungen von M. Urion[3]) Adipin- bzw. Dimethyl-adipinaldehyd und dessen Umwandlungsprodukte. Urion nimmt an, daß die primär entstehende Radikale VII sich in der sekundären elektromeren Form (VIII) vereinigen.

Die gleiche Art von Elektronenverschiebung findet nach den Untersuchungen von R. R. Read und Mitarbeitern[4]) bei der elektrolytischen

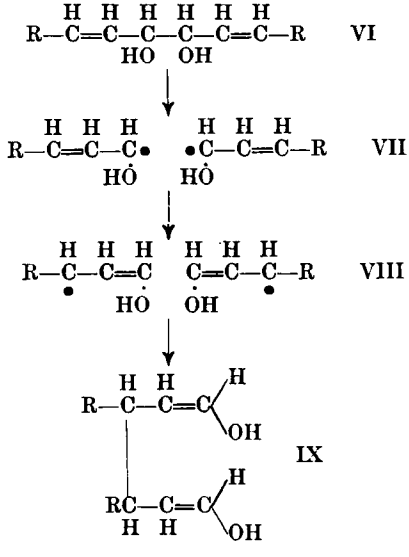
[1]) B. **71**, 1880 (1938).

[2]) Otto Schmidt, Z. El. Ch. **39**, 974 (1933); **40**, 211 (1934).

[3]) C. r. **190**, 1512 (1930); A. ch. **1**, 5 (1934).

[4]) R. R. Read u. R. M. Freer, Am. Soc. **48**, 1401 (1926); R. R. Read und Hibbert, Am. Soc. **46**, 1281 (1924).

Reduktion des Acroleins statt. Die von C. Harries[1]) gefundene Bildung des 2,7-Dioxo-4,5-diphenyl-octan bei Al-amalgam-Reduktion des Benzalacetons läßt sich in genau derselben Weise glatt formulieren.



Als Gesamtbild ergibt sich dann folgendes:

1) Bei der dimerisierenden Reduktion der Aldehyde mit Zn, Zn-Cu-Paar, Al-Amalgam, VSO_4 usw. vereinigen sich zwei der primär gebildeten Radikale (vgl. VII⟶VI).
2) Bei der Terphenylbildung tritt eines der Primär-Radikale (II) mit dem elektromeren sec. Radikal (III) zusammen.
3) Bei der Adipinaldehydbildung endlich vereinigen sich zwei der sec. Radikale (VIII⟶IX).

Auf die Terphenylbildung werden wir demnächst zurückkommen.

Versuche.

Dibenzoyl-racem-hydrocinnamoin.

Die Zn–Cu–Paar-Reduktion wurde genau nach den Angaben von R. Kuhn und A. Winterstein[2]) ausgeführt und der nach Entfernung von meso-Hydrocinnamoin zurückbleibende Sirup in Pyridinlösung bei 0° mit der dreifachen

[1]) A. **296**, 295 (1897). [2]) a. a. O.

Menge Benzoylchlorid versetzt und 36 Stunden bei 0° aufbewahrt. Die mit Krystallen durchsetzte Reaktionsmischung wurde in Äther aufgenommen und mit Eis und Eiswasser versetzt. Beim Auswaschen des Pyridins mit verdünnter Essigsäure und Wasser fiel ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Ohne Rücksicht darauf wurde die Essigsäure durch Waschen mit Sodalösung und Wasser entfernt. Die Krystalle wurden auf der Nutsche mit Alkohol gründlich gewaschen. Diese Rohfraktion, die bei 160° schmolz, wurde zweimal aus Aceton–Alkohol umkrystallisiert und bildet dann flache Nadeln von rhombisch pyramidalem (oder monoklin sphenoidischem) Habitus. Schmelzp. 165,5° (korr.). Mischschmelzpunkt mit *meso*-Hydrocinnamoin-dibenzoat 138 bis 145°. Ausbeute 24 g umkrystallisiertes Benzoat aus 50 g Sirup.

36,5, 30,8 mg Subst.: 108,5, 92,0 mg CO_2, 17,7, 15,2 mg H_2O.

$C_{32}H_{26}O_4$ (474,2) Ber. C 80,98, H 5,53
Gef. „ 81,06, 81,46 „ 5,39, 5,48.

8,5 mg Subst. in 99,6 mg Campher: $\Delta = 7{,}5°$, d. h. M = 455.

Ozonabbau des Dibenzoyl-racem-hydrocinnamoins.

1. 4,2488 g Dibenzoat wurden in 200 ccm lauwarmen Eisessig gelöst. Beim Abkühlen fällt wieder etwas Dibenzoat aus, das aber beim Durchleiten von ozonhaltigem Sauerstoff wieder in Lösung ging. Nach 70 Minuten wurde fast kein Ozon mehr verbraucht. Die Lösung wurde auf 5 Teile Eis gegossen und langsam auf dem Wasserbad auf 100° gebracht. Der gebildete Benzaldehyd wurde mit Wasserdampf abgeblasen und in einer Vorlage mit p-Nitrophenylhydrazin in Essigsäure (1:1) aufgefangen. Nach dem Trocknen 3,4565 g Hydrazon. Schmelzp. 190°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Benzaldehyd-4-nitro-phenylhydrazon 190—191°.

19,7, 18,2 mg Subst.: 46,3, 43,2 mg CO_2, 7,5, 7,1 mg H_2O. — 27,5 mg Subst.: 4,18 ccm N_2 (19,8°, 745 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ (241,1) Ber. C 64,70 H 4,60 N 17,43
Gef. „ 64,09, 64,73 „ 4,23, 4,33 „ 17,37.

3,4565 g Hydrazon entspricht 1,6 Mol Benzaldehyd.

2. 8 g Dibenzoat wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert. Nach $2^1/_2$ stündiger Ozondurchleitung war fast alles gelöst. Nach Filtration wurde die Lösung in die fünffache Menge Eiswasser gegossen und langsam auf 100° erhitzt und 5 Minuten bei dieser Temperatur gelassen. Nach Abkühlen wurde die schwach opake Lösung mit Äther extrahiert, die Ätherextrakte von der Essigsäure befreit und der Äther entfernt. Der ölige Rückstand (7 g) wurde mit 20 ccm Wasser und 10,5 g entwässerter Soda versetzt und allmählich 3,2 ccm Brom eingetropft. Bei etwa 50° wurde das Brom ziemlich schnell verbraucht. Zum Schluß wurde etwas Bicarbonatlösung zugegeben, schnell erhitzt und etwas ungelöster Neutralkörper mit Äther extrahiert.

Beim Versetzen der wäßrigen Oxydationslösung mit 20 ccm 2 n-HCl fiel ein reichlicher Niederschlag aus, der sich nicht restlos in Äther löste. Das unlösliche (Dibenzoyl-traubensäure-anhydrid) wurde in wenig siedendem Wasser gelöst, beim Abkühlen kamen schöne Prismen der Dibenzoyl-traubensäure. Die Ätherlösung wurde abgedampft, und aus dem Rückstand 1,2 g Benzoesäure bei 90° 0,1 mm wegsublimiert. Die vollständige Abtrennung der Benzoesäure gelang aber erst durch Waschen mit Benzol. Der schwer lösliche Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert und gab wieder 250 mg Dibenzoyl-traubensäure. Insgesamt 0,6 g Dibenzoyl-traubensäure. Schmelzp. 112—114°. Die Schmelze erstarrt bei 116—120° und schmilzt nochmals bei 168—170°. Mischschmelzpunkt mit synthetischer Dibenzoyl-traubensäure 111—113° und zum zweiten Male 168—169°.

15,7 mg Subst.: 31,4 mg CO_2, 6,5 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_8 . 2H_2O$ (394,1) Ber. C 54,81 H 4,60 Gef. C 54,54 H 4,60.

Dibenzoyl-traubensäure. Die Dibenzoyl-traubensäure ist früher von P. Brigl und H. Grüner[1]) über das Anhydrid dargestellt worden. Es ist uns nicht gelungen, eine vollständige Bildung des Dibenzoyl-traubensäure-anhydrids unter den von Brigl und Grüner angegebenen Versuchsbedingungen zu erreichen. Dagegen gab die für d-Weinsäure ausgearbeitete Methode von C. L. Butler und L. H. Cretcher[2]) aus-

[1]) P. Brigl u. H. Grüner, B. 65, 641 (1932).

[2]) C. L. Butler u. L. H. Cretcher, Am. Soc. 55, 2605 (1933).

gezeichnete Ausbeuten an Dibenzoyl-traubensäure-anhydrid. Schmelzpunkt 175—177° (korr.).

24,3, 25,3 mg Subst.: 56,5, 58,8 mg CO_2, 8,0, 7,6 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O_7$ (340,1)	Ber.	C 63,51	H 3,557
	Gef.	„ 63,41, 63,38	„ 3,66, 3,34.

Durch Kochen mit Wasser haben wir in Übereinstimmung mit den Angaben von Brigl und Grüner schöne, helle Prismen erhalten, die bei 112—114° schmelzen, die aber kurz nach dem Schmelzen wieder auskrystallisieren und erst bei 168—170° endgültig schmelzen.

Die Analysen verschiedener Krystallisate dieser schönen Prismen nach Trocknen im Exsiccator bei Zimmertemperatur stimmen auf Dihydrat.

32,4, 36,5, 34,9, 21,7 mg Subst.: 64,8, 72,7, 70,4, 43,8 mg CO_2, 13,1, 14,5, 14,1, 8,8 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_8 . 2H_2O$ (394,1)

Ber.	C 54,81	H 4,60
Gef.	„ 54,54, 54,32, 55,01, 55,04	„ 4,49, 4,41, 4,49, 4,51.

Beim Aufbewahren im Vacuumexsiccator werden die Prismen allmählich trüb. Einmal haben wir zufällig beim Trocknen bei 80° den für $2H_2O$ berechneten Gewichtsverlust bekommen. Diese Substanz, die bei 174—175° schmolz, gab auf Dibenzoyl-traubensäure stimmende Analysenwerte:

41,0 mg Subst.: 90,4 mg CO_2, 13,8 mg H_2O.

$C_{18}H_{14}O_8$ (358,1)	Ber.	C 60,32	H 3,94
	Gef.	„ 60,13	„ 3,74.

In der Regel findet aber gleichzeitig Verlust des Hydratwassers und Anhydridbildung statt; wir bezweifeln deshalb, daß die bei 174—175° schmelzende Substanz freie Säure darstellt. Möglicherweise lag nur eine Mischung von Dibenzoyl-traubensäure-dihydrat mit Dibenzoyl-traubensäure-anhydrid vor.

racem-Hydrocinnamoin.

4 g Dibenzoyl-racem-hydrocinnamoin wurden mit einer Lösung von 0,8 g NaOH in 30 ccm Alkohol versetzt. Auf dem Wasserbad erhitzt, ging alles in einer Minute in Lösung, nach noch 2 Minuten erstarrte die citronengelbe Lösung vom ausgeschiedenen gelatinösen Alkoholat. Das Alkoholat wurde mit Alkohol abgetrennt und vorsichtig mit verdünnter Säure zersetzt, wodurch das racem-Hydrocinnamoin direkt auskrystallisierte. Die Alkohollösung wurde mit viel Wasser

verdünnt und das racem-Hydrocinnamoin in Äther aufgenommen. Abdampfen des Äthers hinterließ ein schwach gelbes Öl, das langsam durchkrystallisierte. Die Krystalle wurden mit Petroläther verrührt und auf dem Filter gewaschen. Etwas racem-Hydrocinnamoin ging auch in Petroläther und schied sich beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in prachtvollen, zu Rosetten vereinigten rektangulären Platten aus. Die Rohfraktionen schmolzen alle bei etwa 106° ziemlich scharf. Das racem-Hydrocinnamoin ist viel leichter löslich als die meso-Form, löst sich im Gegensatz zu dieser spielend in Äther und 96-proc. Alkohol. Es wird am besten aus konz. Acetonlösung durch Versetzen mit Petroläther umkrystallisiert und erscheint dann in schönen Nadeln. Schmelzp. 107,5° (korr.).

25,6 mg Subst.: 76,2 mg CO_2, 15,5 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,2)	Ber.	C 81,14	H 6,82
	Gef.	„ 81,17	„ 6,73.

0,266 g racem-Hydrocinnamoin wurde in 2 ccm Pyridin gelöst und bei 0° mit 1 ccm Benzoylchlorid versetzt und wie oben aufgearbeitet. Nach Umkrystallisation aus Aceton-Alkohol 0,274 g Dibenzoat. Schmelzpunkt 163,5°. Mischschmelzpunkt mit dem Dibenzoat aus dem Ausgangssirup 163,5°.

Terphenyl aus meso-Hydrocinnamoin.

Mehrfach umkrystallisiertes Hydrocinnamoin, Schmelzpunkt 156°, wurde in einem kleinen Destillierkölbchen über freier Flamme destilliert. Bei 260° tritt eine exotherme Wasserabspaltung ein. Das überdestillierte Öl schied blättrige Krystalle aus, die aus Aceton umkrystallisiert bei 209° (korr.) schmolzen (Terphenyl 209—210°).

Teilsynthesen in der Chlorin- und Purpurin-Reihe[1]);

von *Hans Fischer* und *Martin Strell.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 19. Dezember 1939.)

Vor einiger Zeit beschrieben wir zwei neue Purpurine: Purpurin 5 und Purpurin 3 (γ-Formyl-pyrrochlorin)[2]). Auf Grund der reaktionsfähigen Formylgruppe in γ-Stellung bei beiden Purpurinen erschien es aussichtsreich, mit Hilfe dieser Verbindungen neue Reaktionen durchzuführen.

Es war zunächst naheliegend, ausgehend von Purpurin 3 das entsprechende Porphyrin darzustellen. Die Formylgruppe an der γ-Stellung erwies sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoff–Eisessig wider Erwarten beständig und so konnte das γ-Formyl-pyrroporphyrin in krystallisiertem Zustand erhalten werden. Bei der katalytischen Hydrierung sowohl in Eisessig als auch in Ameisensäure resultierte dagegen lediglich die Mesoverbindung (Mesopurpurin 3), während im übrigen zerstörtes Material auftrat. Die Formylgruppe wurde durch Oximierung nachgewiesen, wobei der verschwommene Spektraltyp des Formylporphyrins verschwindet und der Typ des Phylloporphyrins auftritt. Inzwischen ist es gelungen, γ-Formyl-pyrroporphyrin auch synthetisch zu erhalten[3]); die beiden Körper stimmen in allen Eigenschaften restlos überein.

Kocht man Purpurin 3 mit starkem methylalkoholischem Kali, so wird in kurzer Zeit unter Dehydrierung die Formylgruppe abgespalten und es entsteht *2-Vinyl-pyrroporphyrin.* Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergab keine Depression. Die analoge Reaktion beim Purpurin 5

[1]) 95. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle; 94. Mitt. H. **262**, 243 (1939/40).

[2]) H. Fischer u. K. Kahr, A. **531**, 209 (1937).

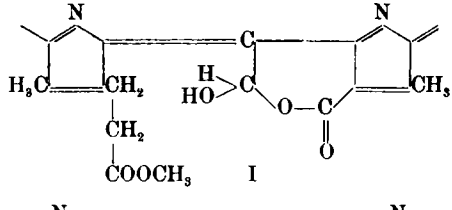
[3]) H. Fischer u. E. Stier, A. **542**, 224 (1939).

durchgeführt, ergibt 2-Vinyl-rhodoporphyrin, wie durch Spektrum und Mischschmelzpunktsprobe festgestellt wurde.

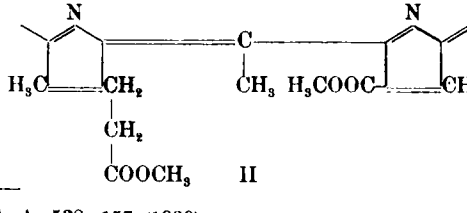
Bei kurzer Einwirkung von schwachem Alkali findet die Neopurpurinreaktion statt[1]).

Schüttelt man dagegen Purpurin 3 mit starkem methylalkoholischem Kali längere Zeit, so wird wiederum unter Dehydrierung das *2-Vinyl-γ-formyl-pyrroporphyrin* erhalten. Das Spektrum dieses Porphyrins ist vom gleichen Typ wie das des 2-Äthylkörpers, ist jedoch gegen diesen deutlich rotverschoben. Die Diazoessigesterreaktion ist positiv und bei der Oximierung tritt der oben beschriebene spektroskopische Effekt ein. Reduktion mit Jodwasserstoff–Eisessig bewirkt Blauverschiebung. Alle diese Umsetzungen bestätigen die Formulierung von Purpurin 3.

Die Jodwasserstoffisomerisation beim Purpurin 5 durchgeführt, ergibt bei kurzer Einwirkungsdauer *Chloroporphyrin e_5-monomethylester* (I), mit dem charakteristischen Ringspektrum. Auffallend ist hierbei die leichte Verseifbarkeit der Carbmethoxygruppe in 6-Stellung, die offenbar schon bei der verhältnismäßig milden Einwirkung von Eisessig erfolgt und die bei den bereits beschriebenen Isopurpurinen bestätigt wurde. Bei längerer Jodwasserstoff-Einwirkung wurde spektroskopisch *Chloroporphyrin e_4* (II) festgestellt, für welches ein verwaschenes Spektrum charakteristisch ist.



I



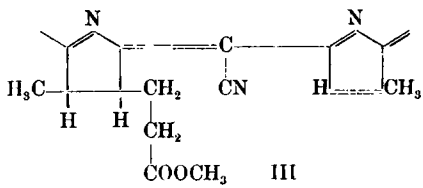
II

[1]) Vgl. A. 538, 157 (1939).

Es wurde nunmehr versucht, durch eine Reihe von Reaktionen die γ-Formylgruppe, die im Purpurin 3 mit Sicherheit vorhanden ist, auch im Purpurin 5 nachzuweisen und damit die offene Formulierung des letzteren sicherzustellen.

Im Gegensatz zu früheren Feststellungen trat bei der Einwirkung von Hydroxylaminhydrochlorid auf Purpurin 5 innerhalb von 5 Minuten quantitative Umwandlung in Chlorinspektrum auf, wobei sich die Lösung grün färbt. Leider war es bis jetzt nicht möglich, den entstandenen Körper zu isolieren, da er beim Fraktionieren bereits mit sehr verdünnter Salzsäure ausflockte und beim erneuten Lösen in Pyridin kein Spektrum mehr zeigte.

Dagegen konnte das bereits von H. Fischer und K. Kahr[1]) spektroskopisch nachgewiesene Oxim von Purpurin 3 isoliert werden, das auffallenderweise einen den Purpurinen nahekommenden spektroskopischen Typ besitzt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid–Natriumacetat konnte das Oxim in das Pyrrochlorin-γ-nitril (III) übergeführt werden.



III

Dieser Körper besitzt wieder ein ausgesprochenes Chlorinspektrum, das dem des Rhodochlorin ähnlich ist, nur sind die beiden Grünstreifen nach Blau verschoben. Charakteristisch ist die den Nitrilen eigene hohe Extraktionszahl (18). Die Jodwasserstoff-Isomerisation ergibt neben Pyrroporphyrin das Pyrroporphyrin-γ-nitril, das durch eine verhältnismäßig starke Rotbande ausgezeichnet und mit dem auf synthetischem Wege hergestellten Körper identisch ist[2]). Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Pyrrochlorin-γ-nitril zur Carbonsäure zu verseifen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen in der Chlorophyllchemie, wonach CN-Gruppen

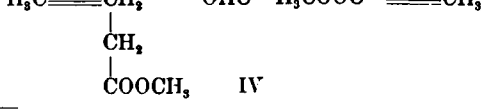
[1]) A. **531**, 243 (1937).

[2]) H. Fischer u. E. Stier, A. **542**, 224 (1939).

an tertiär gebundenen C-Atomen ebenfalls nicht zu verseifen waren — ein Hinweis auf eine aromatische Bindung des γ-Kohlenstoffatoms im Sinne der bisherigen Formulierung.

Bei dem Versuche, die CN-Gruppe auf dem Wasserbade bei 50° zu verseifen, entstand ein Porphyrin, das spektroskopisch identisch war mit dem bereits bei anderer Gelegenheit beschriebenen *γ-Cyanpyrroporphyrin*[1]). Derselbe Effekt trat auch ein bei 1-stündigem Kochen des Nitrils mit 20-proc. methylalkoholischer Kalilauge. Auffallend ist die große Haftfestigkeit der CN-Gruppe in γ-Stellung. Selbst 5 Minuten langes Erhitzen des γ-CN-Pyrrochlorins auf 240° im Ölbad (also 35° über den Schmelzpunkt des Chlorins) bewirkte keine Abspaltung des CN-Restes. Bei 10-stündigem Erhitzen in Pyridin oder Eisessig blieb das Nitril ebenfalls unverändert. Die katalytische Hydrierung in Eisessig ergab nach 30 Stunden lediglich die entsprechende Mesoverbindung; eine Reduktion der CN-Gruppe ließ sich nicht nachweisen; bei noch längerer Hydrierung trat Zerstörung des Materials ein.

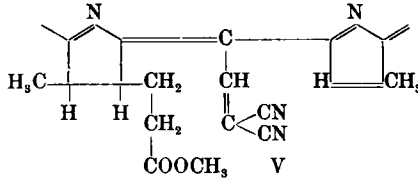
Einen komplizierten Verlauf nahm die Reaktion zwischen Äthylamin und Purpurinen. Während Purpurin 3 überhaupt nicht reagiert, entstehen im Falle des Purpurin 5 und Purpurin 7 komplizierte Chloringemische, die spektroskopisch nicht zu unterscheiden sind. Die Reaktion verläuft quantitativ, d. h. das Purpurinspektrum verschwindet vollständig und es tritt Chlorinspektrum auf — es konnte auch im Falle des näher untersuchten Purpurin 7 ein krystallisiertes Chlorin mit 3 Methoxylgruppen isoliert werden — jedoch ist aus den bisherigen Ergebnissen noch kein Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus möglich. Jedenfalls scheint diese Reaktion nur dem Purpurinsystem eigen zu sein, denn analoge Versuche bei Chlorinen verliefen negativ. Auch bei Anwendung auf Oxoporphyrine, sowie Phäoporphyrin a_7-trimethylester trat keine Reaktion ein, lediglich im Falle des Chloroporphyrin e_5-esters (IV) trat nach wenigen Minuten der Ringeffekt auf (I).



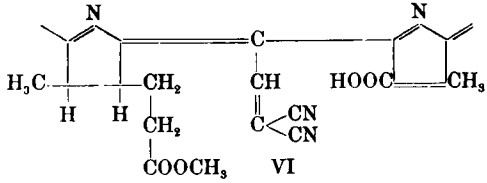
IV

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 145.

Als eine sehr reaktionsfähige Verbindung gegenüber Purpurinen erwies sich *Malodinitril.* Im Falle des Purpurin 3 entstand quantitativ ein Körper mit rotbrauner Ätherfarbe und ausgesprochenem Purpurinspektrum, dessen Analyse für Formel V gut stimmende Werte ergibt. Weitere Versuche mit diesem interessanten Körper sind im Gange.



Im Falle des Purpurin 5 ließ sich ein Körper mit purpurinähnlichem Spektrum und hoher Salzsäurezahl isolieren; die Ätherfarbe ist bräunlich-grün. Auch hier verlief die Reaktion ziemlich quantitativ. Wie die Analyse zeigt, ist nur *ein* Methoxyl vorhanden. Es muß also unter der Einwirkung des Malodinitrils eine Verseifung der Estergruppe in 6-Stellung eingetreten sein; damit stimmt auch überein, daß der Körper mit Alkali dem Äther entzogen werden kann. Der hohe Stickstoffwert spricht einwandfrei für eine Kondensation des Malodinitrils an der γ-Formylgruppe, so daß folgende Formulierung (VI) wahrscheinlich sein dürfte.



Beim Kochen in Pyridin entstand nach 2 Stunden ein Körper mit Chlorintyp, dessen Spektrum dem des Rhodochlorins ähnlich ist. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers ist im Gange.

Die Neopurpurinreaktion[1]) verläuft bei dem Kondensationsprodukt mit Malodinitril negativ. Beim Kochen mit

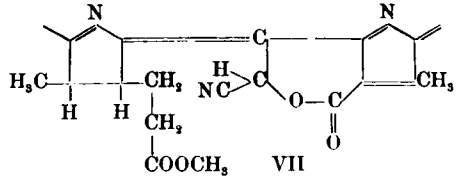
[1]) H. Fischer u. M. Strell, A. 538, 157 (1939).

20-proc. methylalkoholischer Kalilauge entsteht quantitativ Vinylrhodoporphyrin, wie spektroskopisch nachgewiesen wurde. Die Isomerisation mit Jodwasserstoff in Eisessig ergab ein Porphyrin vom spektroskopischen Typ des Chloroporphyrin e_5-monomethylesters, ist jedoch im Vergleich mit diesem deutlich nach Rot verschoben.

Beim Purpurin 7 hingegen nahm die Reaktion mit Malodinitril einen eigenartigen Verlauf. Während in der Kälte keinerlei Einwirkung festzustellen war, entsteht in der Hitze ein überaus lichtempfindlicher Körper (Extraktionszahl 22), dessen Chlorhydrat mit stahlblauer Farbe in Äther löslich ist. Beim Neutralwaschen geht die Farbe in leuchtendes Rot über. Das Spektrum des blauen Chlorhydrates besteht lediglich aus einem Rotstreifen, während der neutrale Körper zwei sehr verwaschene Streifen im Grün besitzt. Bei längerem Stehen im Licht verblassen diese Streifen und die für zerstörtes Material charakteristische Rotbande tritt auf. Die Ätherfarbe geht dabei in einen bräunlich-roten Ton über. Der Körper erinnert in seinen Eigenschaften an die Gallenfarbstoffe, auch die Farberscheinungen mit Gmelins Reagens sind denen der Gallenfarbstoffe ähnlich. Verantwortlich für diese Reaktion scheint die intermediär entstehende Blausäure zu sein, denn Versuche mit Blausäure in der Hitze ergaben dieselbe Erscheinung. Auch am Meso-purpurin 7 wurde diese Reaktion durchgeführt; hierbei entstand der analoge blaue Körper. Beim Purpurin 5 wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet; der hierbei resultierende Körper war noch lichtempfindlicher. Aus diesem Grunde war es wohl bisher nicht möglich, selbst beim Arbeiten im Dunkeln, krystallisiertes Material zu erhalten. Im übrigen scheint auch diese Reaktion ausschließlich den Purpurinen zuzukommen, denn analoge Versuche beim Phäoporphyrin a_7 trimethylester. Chlorin e_6, Chlorin p_6, Vinylrhodoporphyrin, Methylphäophorbid a blieben ohne Erfolg (vgl. auch S. 147).

Sehr interessant verlief die Blausäureanlagerung an Purpurine in der Kälte. Während beim Purpurin 7 in Übereinstimmung mit früheren Befunden keine Reaktion eintrat, erfolgte die Anlagerung beim Purpurin 3 und Purpurin 5 sehr leicht. Im Falle des Purpurin 5 erwies sich als Lösungsmittel zweckmäßig Chloroform mit nur geringem Zusatz von Pyridin, da bei ausschließlicher Verwendung von Pyridin in diesem Falle Chloringemische entstanden, aus denen sich kein einheitliches Material isolieren ließ. Bei Anwendung von Chloroform dagegen konnte ein einheitlicher Körper in krystallisiertem Zustand erhalten werden, der ebenfalls ein ausgesprochenes Chlorinspektrum besaß. Die Analyse zeigte

eindeutig ein Methoxyl an, so daß eine Lactonisierung zwischen der γ-Formylgruppe und dem Carboxyl in 6-Stellung stattgefunden haben muß. Auch die hohe Salzsäurezahl, die den Lactonen eigen ist, spricht für folgende Formulierung:



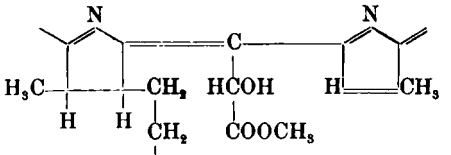
VII

Beim Mesopurpurin 5 verlief die Blausäureanlagerung in analogem Sinne. Eigenartig ist wieder die leichte Verseifbarkeit der Carbmethoxygruppe in 6-Stellung, die in diesem Falle bereits durch die Blausäure erfolgt sein kann. Es ist aber wahrscheinlicher, daß erst beim Fraktionieren mit 21-proc. Salzsäure der Carbmethoxyrest in 6-Stellung verseift wird und Lactonbildung eintritt. Versuche, eine Verseifung der CN-Gruppe zu bewirken, blieben bis jetzt erfolglos. Bei vorsichtiger Jodwasserstoff–Eisessig-Isomerisation konnte neben Rhodoporphyrin mit 12-proc. Salzsäure ein Porphyrin mit Ringspektrum festgestellt werden, das spektroskopisch identisch ist mit Chloroporphyrin e_5-monomethylester (I).

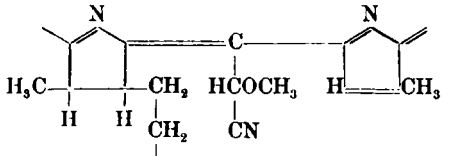
Die Blausäureanlagerung an Purpurin 3 wurde in Pyridin durchgeführt. Es resultierte in fast quantitativer Ausbeute ein schön krystallisiertes Oxynitril mit Chlorinspektrum. Der Körper spaltet beim bloßen Stehen in Pyridin oder Aceton leicht Blausäure ab, wobei wieder Purpurin 3 entsteht. Die gleiche Erscheinung tritt auf beim Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verdünntem Alkali, weshalb bei der präparativen Darstellung nur verdünntes Ammoniak verwendet werden darf. Das Oxynitril besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt, da beim Erhitzen alsbald Blausäure abgespalten und Purpurin 3 zurückgebildet wird. Die Elementaranalyse ist schwierig durchzuführen, denn beim bloßen Trocknen i. Hochv. wird teilweise HCN abgespalten. Die Jodwasserstoff-Isomerisation ergab ein Gemisch von γ-Formyl-

pyrroporphyrin und seinem Oxynitril, wie spektroskopisch festgestellt werden konnte.

Durch Verseifung des Oxynitrils mit methylalkoholischer Salzsäure gelang es, zur Pyrrochlorin-γ-glycolsäure zu gelangen. Es entstand zunächst ein Gemisch von 2 Chlorinen, die auf Grund ihrer Extraktionszahlen (0,5 und 4) zu trennen waren. Aus der 0,5-proc. Fraktion ließ sich nach chromatographischer Reinigung ein Chlorin in schön krystallisiertem Zustand isolieren, für das auf Grund der Analyse, die 2 Methoxyle ergab, zunächst nur folgende 2 Formulierungen (VIII und IX) in Frage kommen konnten. Der Kohlenstoff- und



VIII



IX

vor allem der Stickstoffwert sprechen jedoch für Formel VIII. Diazoessigesteranlagerung ist positiv, ein Zeichen für die intakte Vinylgruppe. Auffallend ist die für Chlorine außerordentlich niedere Extraktionszahl von 0,4, die dem Einfluß der Hydroxylgruppe in 10-Stellung zuzuschreiben sein dürfte. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht eine Benzoylverbindung, deren Spektrum gegenüber dem des Ausgangsmaterials nach Blau verschoben ist und die eine für Benzoylverbindungen charakteristische hohe Extraktionszahl (16—17) besitzt. Diese Erscheinung spricht ebenfalls für Formel VIII. Die Benzoylverbindung konnte noch nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden. Die Einwirkung von Jodwasserstoff–Eisessig auf die Glycolsäure ergibt ein Gemisch von 2 Körpern mit Pyrro- und Phylloporphyrintyp.

Es sollte nun versucht werden, die Mesoverbindung der Glycolsäure zu verseifen und mit der freien Säure den Ringschluß zum 10-Oxy-meso-pyrophäophorbid a nach H. Fischer und O. Laubereau[1]) durchzuführen. Die freie Glycolsäure ist jedoch nicht beständig, sondern spaltet sofort Ameisensäure ab unter Rückbildung der γ-Formylgruppe. Auch die saure Verseifung führte nicht zum Ziele.

Die Analysendaten des bei der Verseifung des Oxynitrils entstandenen weiteren Chlorins (Extraktionszahl = 4) lassen erkennen, daß es sich hierbei offenbar um das nur partiell verseifte Nitril handelt. Der Stickstoffgehalt weist auf 5 Stickstoffatome hin, außerdem ist nur 1 Methoxyl festzustellen. Da zudem der Kohlenstoffwert verhältnismäßig niedrig ist, liegt hier wahrscheinlich das Säureamid von VIII vor. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Versuche.

γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester aus Purpurin 3-methylester.

300 mg Purpurin 3-methylester werden in 60 ccm Eisessig gelöst und dazu 5 ccm farblose Jodwasserstoffsäure gegeben. Nun wird bei 70° auf dem Wasserbad bis zur Rotfärbung erwärmt und zusätzlich noch 1—2 Minuten. Nach dieser Zeit wird in Äther gegossen und der Eisessig mit Ammoniak entfernt. Zur vollständigen Reoxydation der entstandenen Leukoverbindung läßt man über Nacht stehen, schüttelt dann mit verdünnter Thiosulfatlösung durch und wäscht gut mit Wasser. Mit 4-proc. HCl fraktioniert man das Porphyrin, treibt in frischen Äther, wäscht neutral und engt auf 10 ccm ein. Das Porphyrin ist in Äther schwer löslich und krystallisiert in verfilzten Nadeln. Ausbeute 80 mg. Schmelzp. 246°. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material ergab keine Depression.

Zur Analyse wurde mehrmals mit Äther aus der Hülse extrahiert.

4,970 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. getr.): 13,461 mg CO_2, 2,966 mg H_2O. — 2,416 mg Subst.: 0,227 ccm N_2 (21°, 723 mm). — 5,450 mg Subst.: 2,430 mg AgJ.

$C_{33}H_{34}O_3N_4$ (534,3)	Ber. C 73,84	H 6,77	N 10,45	OCH_3 5,78
	Gef. „ 73,87	„ 6,67	„ 10,38	„ 5,89.

[1]) A. **535**, 17 (1938).

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{660{,}9—642{,}2}_{651{,}5}$; II. 588,3; III. $\underbrace{562{,}4—540{,}7}_{551{,}5}$; IV. $\underbrace{522{,}5—494{,}0}_{508{,}2}$;

End-Abs. 450.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Meso-purpurin 3-methylester. Durch katalytische Hydrierung von Purpurin 3-methylester in Aceton mit Palladium. Schmelzp. 155°.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

3,566 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 9,672 mg CO_2, 2,098 mg H_2O. — 4,107 mg Subst.: 0,396 ccm N_2 (24°, 718 mm). — 3,978 mg Subst.: 1,847 mg AgJ.

$C_{33}H_{38}O_3N_4$ (538,3)	Ber.	C 73,56	H 7,11	N 10,41	OCH_3 5,76
	Gef.	„ 73,80	„ 6,58	„ 10,47	„ 6,13.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{688{,}2—658{,}4}_{673{,}3}$ . . . 643,0; II. 615 (Max. schwach); III. 530,4 (Max.); IV. $\underbrace{506{,}0—491{,}0}_{498{,}5}$; End-Abs. 429.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

2-Vinyl-γ-formyl-pyrroporphyrin-methylester.

400 mg Purpurin 3-methylester werden in wenig Pyridin gelöst und mit 400 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Man gießt unter Ansäuern in 3 Liter Äther, wäscht neutral, verestert mit Diazomethan und fraktioniert. Mit 10-proc. HCl wird das neue Porphyrin ausgezogen und sofort in frischen Äther getrieben. Die Ätherlösung wird gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Porphyrin ist in Äther schwer löslich und krystallisiert schon beim Einengen in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 208° aus. D.E.E.-Anlagerung ergibt nach 3 Stunden glatte Blauverschiebung des Spektrums.

Zur Analyse wurde 3-mal mit Äther aus der Hülse extrahiert.

3,167 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 8,575 mg CO_2, 1,670 mg H_2O. — 4,784 mg Subst.: 2,219 mg AgJ.

$C_{33}H_{32}O_3N_4$ (532,3)	Ber.	C 74,40	H 6,06		OCH_3 5,83
	Gef.	„ 73,85	„ 5,90		„ 6,13.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{663{,}5-641{,}6}_{652{,}5}$; II. 590,5 (Max.); III. $\underbrace{563{,}4-549{,}1}_{556{,}3}$;

IV. $\underbrace{523{,}5-507{,}3}_{515{,}4}$; End-Abs. 432,5.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Oxim. Beim Stehenlassen in Pyridin mit $NH_2OH.HCl$ und Soda tritt Phyllotyp auf.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. 630,8 (Max. schwach); II. $\underbrace{589{,}2-571{,}4}_{580{,}8}$; III. $\underbrace{553{,}0-538{,}7}_{545{,}8}$;

IV. $\underbrace{519{,}0-498{,}4}_{508{,}7}$; End-Abs. 450,0.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, III, II, I.

Das Oxim krystallisiert in feinen Nadeln. Sein Spektrum ist gegenüber dem vom Oxim des 2-Äthyl-γ-formyl-pyrroporphyrin nach Rot verschoben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Purpurin 5.

Beim Stehenlassen in Pyridin mit $NH_2OH.HCl$ tritt nach 5 Minuten bereits Farbumschlag nach Grün auf. Änderung des Spektraltyps (Chlorinspektrum).

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{692{,}2-653{,}0}_{672{,}6}$; II. $\underbrace{620{,}8-609{,}2}_{615{,}0}$; III. 560,9 (Max.);

IV. $\underbrace{538{,}2-527{,}0}_{532{,}6}$; V. $\underbrace{515{,}5-486{,}3}_{500{,}9}$; End-Abs. 447,4.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, III.

Das Einwirkungsprodukt flockt beim Fraktionieren bereits mit sehr verdünnter HCl aus und zeigt beim erneuten Lösen in Pyridin kein Spektrum mehr. Eine Isolierung war aus diesem Grunde noch nicht möglich.

Purpurin 3-methylester-oxim. 100 mg Purpurin 3 werden in 30 ccm Pyridin gelöst und mit 0,8 g Hydroxylamin-hydrochlorid unter Zugabe von 0,5 g wasserfreier Soda 10 Minuten auf dem Sandbad gekocht. Die Lösung wird in Äther gegeben, mit 5-proc. HCl Pyridin herausgewaschen und anschließend fraktioniert. Mit 11-proc. HCl wird das Oxim in frischen Äther überführt und wie üblich aufgearbeitet. Es wird auf wenige ccm eingeengt und mit Methylalkohol gefällt. Der Körper konnte nur in amorphem Zustand erhalten werden. Schmelzp. 145°.

Zur Analyse wurde einige Male mit Ligroin aus der Hülse extrahiert.

3,709 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. getr.): 0,418 ccm N_2 (21°, 723 mm).

$C_{33}H_{35}O_3N_5$ (449) Ber. N 12,73 Gef. N 12,45.

Pyrrochlorin-methylester-γ-nitril.

20 mg Purpurin 3-oxim werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spatelspitze wasserfreien K_2CO_3 1 Stunde auf dem Sandbad gekocht. Nach dieser Zeit tritt quantitativ Chlorinspektrum auf. Es wird in Äther gegeben und mit verdünntem Ammoniak das Essigsäureanhydrid herausgewaschen. Mit 12-proc. HCl wird wenig Ausgangsmaterial entfernt; mit 18-proc. HCl wird das Nitril entzogen und sofort in frischen Äther getrieben. Es wird wie üblich aufgearbeitet, auf wenige ccm eingeengt und mit Methylalkohol gefällt, wobei das Chlorin in Blättchen vom Schmelzp. 205° auskrystallisiert.

Zur Analyse wurde einige Male mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,028 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,938 mg CO_2, 2,422 mg H_2O. — 4,828 mg Subst.: 0,551 ccm N_2 (16°, 720 mm). — 3,337 mg Subst.: 1,603 mg AgJ.

$C_{33}H_{35}O_2N_5$ (533,3)	Ber. C 74,26	H 6,61	N 13,13	OCH_3 5,82
	Gef. „ 74,08	„ 6,73	„ 12,77	„ 6,35.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{685{,}2-649{,}8}_{667{,}5}$; Ia. 634,2; II. $\underbrace{618{,}2-604{,}0}_{610{,}6}$; III. 560,0;

IV. $\underbrace{531{,}7-524{,}0}_{527{,}8}$; V. $\underbrace{517{,}5-485{,}7}_{501{,}6}$; End-Abs. 432,0.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, III, Ia.

Spez. Drehung: 3,3 mg Subst. in 10 ccm Aceton gelöst im dm-Rohr.

$$\alpha = -0{,}20°; \quad [\alpha]_{20}^{690-720\ m\mu} = -605° \pm 3°.$$

Einige mg des Nitrils wurden mit Jodwasserstoff bis zur beginnenden Rotfärbung isomerisiert. Mit 14-proc. HCl wurde Pyrroporphyrin, mit 12-proc. HCl Pyrroporphyrin-γ-nitril entzogen, das mit synthetisch hergestelltem Material spektroskopisch identisch war.

Einwirkung von Äthylamin auf Purpurin 7-trimethylester.

200 mg reinster Purpurin 7-trimethylester werden in 50 ccm Pyridin gelöst und unter Zugabe von 3 ccm Äthylamin und 500 mg Pottasche 4 Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit ist völlige Umwandlung des Purpurinspektrums in das Chlorinspektrum festzustellen. Es wird nun in Äther gegeben und mit verdünnter HCl Pyridin und Äthylamin herausgewaschen. Mit 5-proc. HCl kann bereits eine beträchtliche Menge eines Porphyrin–Chlorin-Gemisches dem Äther entzogen werden. Das Chlorin dieser Fraktion konnte nach chromatographischer Reinigung nicht krystallisiert erhalten werden. Mit 11-proc. HCl wird die Hauptmenge herausfraktioniert und sofort in frischen Äther getrieben. Die Ätherlösung ist bräunlich-grün und besitzt reines Chlorinspektrum. Nach Neutralwaschen wird mit Diazomethan verestert, wobei die Lösung einen Stich ins Bräunliche bekommt. Daraufhin wird erneut mit 10-proc. HCl fraktioniert und in frischen Äther übergeführt. Der Restäther ist von bräunlicher Farbe und zeigt purpurinähnliches Spektrum. Die 10-proc. Fraktion, welche reines Chlorinspektrum besitzt, wird wie üblich aufgearbeitet und eingeengt. Beim Zusatz von Methylalkohol fällt das Chlorin in krystallisiertem Zustand aus, rhombische Platten. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 201°.

Zur Analyse wurde einige Male mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,139 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 4,249 mg AgJ. — 2,658 mg Subst.: 2,795 mg AgJ.

Gef. OCH_3 13,56, 13,89.

Eine nähere Untersuchung des Chlorins konnte noch nicht erfolgen.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{684{,}3—650{,}3}_{667{,}3}$; Ia. 632,4 (sehr schwach); II. 610,7 (Max. verwaschen); III. 576,4 (Max. sehr schwach); IV. $\underbrace{534{,}5—527{,}3}_{530{,}9}$; V. $\underbrace{511{,}0—485{,}7}_{498{,}3}$; End-Abs. 436,6.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, III, Ia.

Einwirkung von Malodinitril auf Purpurin 3.

80 mg Purpurin 3-monomethylester werden in 30 ccm Pyridin gelöst, mit 500 mg Malodinitril versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit ist völlige Umwandlung des Spektrums in einen verwaschenen, purpurin-ähnlichen Typ erfolgt. Die Lösung wird in Äther gegeben, mit verdünnter Salzsäure das Pyridin herausgewaschen und schließlich mit 10-proc. Salzsäure eine Vorfraktion entfernt. Mit 15-proc. Salzsäure wird sodann der neue Körper ausgezogen und in frischem Äther überführt. Die Ätherlösung wird gewaschen, getrocknet, auf etwa 30 ccm eingeengt und an einer Talkumsäule chromatographiert. Beim Einengen der ätherischen Lösung krystallisiert der Körper in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 222° aus. Ausbeute etwa 40 mg.

Zur Analyse wurde mehrmals mit Äther aus der Hülse extrahiert.

3,337-mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,037 mg CO_2, 1,882 mg H_2O. — 2,839 mg Subst.: 0,372 ccm N_2 (27°, 725 mm). — 3,086 mg Subst.: 1,357 mg AgJ.

$C_{36}H_{36}N_6O_2$ (584,3) Ber. C 73,93 H 6,21 N 14,38 OCH_3 5,31
Gef. „ 73,85 „ 6,31 „ 14,22 „ 5,81.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{710{,}8-651{,}0}_{680{,}9}$; II. 604,4 (Max.); III. $\underbrace{564{,}3-646{,}3}_{555{,}3}$;
IV. $\underbrace{508{,}6-484{,}6}_{496{,}6}$; End-Abs. 454.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, IV, II.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig trat Zerstörung des Materials ein.

Einwirkung von Malodinitril auf Purpurin 5.

400 mg Purpurin 5-dimethylester werden in 80 ccm Pyridin gelöst, 3 g Malodinitril und 1 Spatelspitze wasserfreier Soda dazugegeben und 2 Tage stehen gelassen. Nun wird in Äther gegeben und das Pyridin mit verdünnter Salzsäure herausgewaschen. Mit 12-proc. Salzsäure wird wenig Ausgangsmaterial entfernt. Die restliche Ätherlösung wird gewaschen, getrocknet und eingeengt, wobei das in

Äther schwer lösliche Produkt bereits auskrystallisiert. Ausbeute ziemlich quantitativ. Der Schmelzpunkt liegt über 320°.

Zur Analyse wurde einige Male mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt. Der Körper krystallisiert dabei in feinen Nadeln aus.

3,938 mg Subst. (bei 90° i. Hochv. getr.): 10,183 mg CO_2, 2,150 mg H_2O. — 4,342 mg Subst.: 0,532 ccm N_2 (22°, 718 mm). — 2,993 mg Subst.: 1,198 mg AgJ.

$C_{38}H_{38}O_4N_6$ (642,3)	Ber. C 70,66	H 5,77	N 13,38	OCH_3 4,94
	Gef. „ 70,52	„ 6,03	„ 13,39	„ 5,29.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{693{,}0—657{,}5}_{675{,}3}$; II. 616,5; III. 564 (sehr schwach); IV. $\underbrace{546{,}0—534{,}0}_{540{,}0}$;

V. $\underbrace{516{,}2—496{,}3}_{506{,}3}$; VI. 457,3; End-Abs. 444,4.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, V, II, VI, III.

Einwirkung von Malodinitril auf Purpurin 7 in der Hitze.

200 mg Purpurin 7-trimethylester (3-mal umkrystallisiert) werden in 100 ccm Dioxan gelöst und unter Zugabe von 2 g Malodinitril und 3 ccm Äthylamin $1^1/_2$ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird in Äther gegossen, und mit viel Wasser, verdünnter HCl und anschließend verdünnter Kalilauge gewaschen. Mit 12-proc. HCl wird dem Äther Ausgangsmaterial entzogen, mit 14-proc. HCl eine Zwischenfraktion entnommen und schließlich mit 22-proc. HCl in frischen Äther überführt. Die Ätherfarbe ist zunächst stahlblau (Chlorhydrat) und wird beim Neutralwaschen tiefrot, wobei sich das Spektrum ändert. Die Lösung wird eingeengt und mit Petroläther gefällt, wobei sich der Körper flockig abscheidet. Versuche, die Verbindung krystallisiert zu erhalten, verliefen bis jetzt negativ. Der Körper ist, vor allem in gelöstem Zustand, sehr lichtempfindlich. Bei Belichtung mit gewöhnlicher Lampe trat bereits im Laufe von einigen Minuten Zerstörung ein.

Spektrum des Chlorhydrats: I. 634 (Max.);

Spektrum des Neutralkörpers:
I. 550 (Max.); II. 508 (Max.).

Reihenfolge der Intensitäten: I, II.

Anlagerung von Blausäure an Purpurin 5.

500 mg Purpurin 5-dimethylester werden in einer Mischung von 300 ccm Chloroform und 10 ccm Pyridin gelöst. Die Lösung wird mit 10 ccm wasserfreier Blausäure

und 2 g wasserfreier Pottasche versetzt und 5—6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Unter Ansäuern wird in Äther gegeben, mit verdünntem Ammoniak die Blausäure herausgewaschen und fraktioniert. Mit 12-proc. HCl entzieht man dem Äther Ausgangsmaterial, mit 21-proc. HCl wird das Nitril entzogen und sofort in frischen Äther getrieben. Beim Einengen der ätherischen Lösung fällt das Chlorin alsbald in amorphem Zustand aus. Aus Aceton-Methylalkohol krystallisiert es in prismatischen Stäbchen. Ausbeute 150 mg. Schmelzpunkt über 300°. Das Nitril ist schwer löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Methylalkohol.

Zur Analyse wurde einige Male mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methyalkohol gefällt.

3,797 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,941 mg CO_2, 2,122 mg H_2O. — 3,810 mg Subst.: 0,419 ccm N_2 (21°, 713 mm). — 3,441 mg Subst.: 1,407 mg AgJ.

$C_{35}H_{35}O_4N_5$ (589,3)	Ber.	C 71,27	H 5,98	N 11,89	OCH_3	5,26
	Gef.	„ 71,41	„ 6,25	„ 11,98	„	5,40.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{680{,}2—650{,}4}_{665{,}3}$; II. 607,2 (Max.); III. nicht meßbar;
IV. $\underbrace{533{,}8—526{,}4}_{530{,}1}$; V. $\underbrace{507{,}0—489{,}0}_{498{,}0}$; VI. 467 (sehr schwach); End-Abs. 428.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, VI, III.

Anlagerung von Blausäure an Meso-purpurin 5.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{666{,}5—642{,}2}_{654{,}3}$; II. $\underbrace{606{,}6—590{,}4}_{598{,}5}$; III. 550 (Max.);
IV. $\underbrace{527{,}7—521{,}9}_{524{,}8}$; V. $\underbrace{503{,}5—483{,}2}_{493{,}4}$; VI. 458 (sehr schwach); End-Abs. 430,7.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, VI, III.

Charakteristisch für beide Nitrile ist die Bande VI im äußersten Blau, die nach den bisherigen Erfahrungen auf ein angegliedertes Ringsystem schließen läßt.

10 mg des Purpurin 5-nitrils wurden in 5 ccm heißem Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen wurde 0,5 ccm Jodwasserstoffsäure dazugegeben und auf dem Wasserbad bis zur Rotfärbung erwärmt. Nach

Treiben in Äther und Entnahme einer Vorfraktion mit 3-proc. HCl ließ sich mit 10-proc. HCl ein Porphyrin mit Ringtyp entziehen, das weitgehend ähnlich ist mit Chloroporphyrin e_3-monomethylester.

Spektrum in Äther:

I. 633,6; II. 592,2...578,0; III. $\underbrace{562{,}2—554{,}0}_{558{,}1}$; IV. $\underbrace{522{,}3—513{,}3}_{517{,}8}$;

End-Abs. 438,0.

Reihenfolge der Intensitäten: III, II, IV, I.

Wird die Isomerisation zu lange durchgeführt, so läßt sich nur mehr Rhodoporphyrin nachweisen.

Blausäureanlagerung an Purpurin 3.

1 g Purpurin 3-methylester wird in 200 ccm Pyridin gelöst und unter Zugabe von 12 ccm wasserfreier Blausäure und 2 g Pottasche 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Lösung in Äther gegossen, mit 3—4-proc. HCl das Pyridin entfernt und mit verdünntem Ammoniak die überschüssige Blausäure herausgewaschen. Mit 4-proc. HCl wird eine Vorfraktion entnommen und mit 10-proc. HCl die Hauptfraktion unter Verdünnen in frischen Äther getrieben. Es wird auf wenige ccm eingeengt und mit heißem Methylalkohol gefällt, wobei das Oxynitril in Blättchen auskrystallisiert. Ausbeute 700—750 mg.

Zur Analyse wurde einige Male mit Äther aus der Hülse extrahiert.

4,209 mg Subst. (bei 35° i. Hochv. getr.): 11,032 mg CO_2, 2,510 mg H_2O. — 3,217 mg Subst.: 0,361 ccm N_2 (23°, 720 mm). — 3,874 mg Subst.: 1,652 mg AgJ.

$C_{34}H_{37}O_3N_5$ (563,3) Ber. C 72,43 H 6,62 N 12,43 OCH_3 5,51
Gef. „ 71,48 „ 6,67 „ 12,26 „ 5,63.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{676{,}9—642{,}5}_{659{,}7}$; Ia. 627,5 (sehr schwach); II. $\underbrace{612{,}1—598{,}3}_{605{,}2}$;
III. 552,9 (Max.); IV. 524,6 (Max.); V. $\underbrace{510{,}0—480{,}5}_{495{,}2}$; End-Abs. 436.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, II, IV, III, Ia.

Die Bande VI ist in diesem Falle nicht festzustellen.

Verseifung des Pyrrochlorin-γ-oxynitrils.

600 mg des Oxynitrils werden mit 200 ccm gesättigter methylalkoholischer HCl übergossen und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird unter Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak in Äther gegeben, wobei darauf geachtet werden muß, daß das Waschwasser farblos abläuft, da sonst bedeutende Ausbeuteverluste entstehen. Man zieht nun mit 0,5-proc. HCl die entstandene Glycolsäure aus und treibt unter Abstumpfen mit verdünntem Ammoniak in frischen Äther. Die Ätherlösung wird auf wenige ccm eingeengt und mit heißem Methylalkohol gefällt; das Chlorin fällt als körniges Produkt aus und konnte auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Methylalkohol nur in schlecht ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Erst nach Chromatographieren über Al_2O_3 krystallisierte es in regelmäßigen rhomboedrischen Blättchen vom Schmelzp. 243° aus. Ausbeute 300—350 mg.

Zur Analyse wurde zweimal mit Äther über Al_2O_3 chromatographiert, wobei die Glycolsäure die zu unterst ablaufende Schicht bildet. Anschließend wurde einige Male aus der Hülse mit Aceton extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

3,384 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 8,677 mg CO_2, 2,095 mg H_2O. — 4,231 mg Subst.: 0,367 ccm N_2 (26°, 750 mm). — 3,190 mg Subst.: 2,339 mg AgJ.

$C_{35}H_{39}O_3N_5$ (577,3)	Ber.	C 72,75	H 6,81	N 12,13	OCH_3	10,75
$C_{35}H_{40}O_5N_4$ (596,3)	Ber.	C 70,43	H 6,76	N 9,40	OCH_3	10,40
	Gef.	„ 69,93	„ 6,93	„ 9,32	„	9,68.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{675{,}7—646{,}3}_{661{,}0}$; Ia. 625,5 (Max.); II. 604,6 (Max.);
III. 554,7 (Max. sehr schwach); IV. 529,5 (Max.); V. $\underbrace{509{,}0—486{,}6}_{497{,}8}$;
End-Abs. 429,0.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, III, Ia.

Dem Restäther wird nach Entnahme einer Zwischenfraktion mit 1-proc. HCl ein weiteres Chlorin mit 4-proc. HCl entzogen; nach Aufnehmen in frischen Äther wird eingeengt

und über Al_2O_3 chromatographiert. Zunächst wurde mit Äther eluiert, wobei sich γ-Formyl-pyrroporphyrin abtrennen ließ. Das Chlorin wurde anschließend mit Äther, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt waren, herausgelöst. Nachdem über Äther aufgearbeitet wurde, krystallisierte das Chlorin aus Aceton–Methylalkohol in wetzsteinförmigen Blättchen vom Schmelzp. 215° aus. Das Spektrum ist identisch mit dem der Glycolsäure.

Zur Analyse wurde einmal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert und 2-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt.

4,078 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,460 mg CO_2, 2,477 mg H_2O. — 4,425 mg Subst.: 0,467 ccm N_2 (23°, 719 mm). — 3,598 mg Subst.: 1,720 mg AgJ.

$C_{34}H_{39}O_4N_5$ (581,3)	Ber.	C 70,18	H 6,76	N 12,05	OCH_3 5,34
	Gef.	„ 69,95	„ 6,78	„ 11,52	„ 6,32.

Benzoylderivat. 20 mg Pyrrochlorin-glycolsäure-ester wurden in 10 ccm Pyridin gelöst, 2 ccm Benzoylchlorid dazugegeben und über Nacht stehen gelassen. Es wurde in Äther gegeben, mit verdünnter HCl und anschließend mit verdünntem Ammoniak gewaschen und fraktioniert. Mit 2-proc. HCl war kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen, mit 12-proc. HCl wurde eine Zwischenfraktion entnommen und mit 18-proc. HCl die Hauptmenge in frischen Äther überführt.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{672{,}2—646{,}6}_{659{,}4}$; Ia. 627,5 (Max.); II. 601,0 (Max. verwaschen); III. 552 (Max.); IV. 522 (sehr schwach); V. $\underbrace{504{,}4—482{,}2}_{493{,}3}$; End-Abs. 426

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, II, Ia, III, IV.

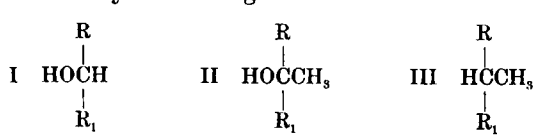
Die Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms. III[1]);

von *Karl Freudenberg*, *Herta Meisenheimer*, *John T. Lane* und *Erwin Plankenhorn*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 1. Januar 1940.)

In der ersten[2]) und zweiten[3]) Abhandlung dieser Reihe ist die konfigurative Beziehung zwischen den sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen in Verbindungen der Typen I und II auf chemischem Wege festgelegt worden. Der damals eingeschlagene Weg ist seither weiter verfolgt worden mit dem Ziele, auch das hydroxylfreie tertiäre Kohlenstoffatom der Gruppierung III an das sterische System der Zucker und anderer Oxyverbindungen anzuschließen.



Die Aufgabe bestand darin, eine aktive Verbindung IV oder V mit zwei asymmetrischen C-Atomen zu suchen, deren eines tertiär sein muß, während das andere eine Oxygruppe tragen und konfigurativ bestimmbar sein soll. In dieser Verbindung muß des weiteren zwischen dem unbekannten tertiären Asymmetriezentrum und dem bekannten sekundären Zentrum, dem Carbinol, eine sterische Beziehung hergestellt werden, durch welche bestimmt werden soll, ob die untersuchte Verbindung mesoid (IV) oder racemoid (V) ist[4]). Diese Entscheidung läßt sich treffen, wenn durch

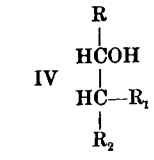
[1]) 23. Mitt. über sterische Reihen; 22. Mitt.: A. **518**, 86 (1935).

[2]) K. Freudenberg, J. Todd u. R. Seidler, A. **501**, 199 (1933).

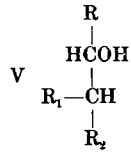
[3]) K. Freudenberg, W. F. Bruce u. E. Gauf, A. **510**, 206 (1934).

[4]) Vgl. K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien 1932, S. 686.

einen Ringschluß von R nach R_2 die konfigurative Beziehung der Substituenten OH und R_1 auf *cis-trans*-Isomerie zurückgeführt werden kann. Dann bleibt die weitere Frage zu



IV



V

beantworten, welche dieser beiden Formen in der untersuchten Verbindung vorliegt; dies geschieht am besten durch einen weiteren Ringschluß, und zwar zwischen OH und R_1. Ist dann die Konfiguration des Carbinols bekannt, so ist auch die des tertiären Asymmetriezentrums gegeben; den Abschluß bildet die Eliminierung des oberen (sekundären) Asymmetriezentrums, etwa durch Reduktion des Hydroxyls, so daß eine aktive Verbindung mit tertiärem Asymmetriezentrum, das nunmehr konfigurativ bestimmt ist, übrig bleibt.

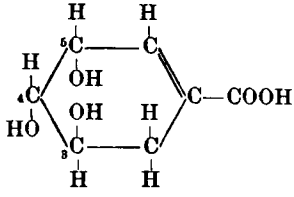
In der vorliegenden Arbeit wird dieser Weg begangen. Nur beim letzten Übergang besteht noch eine Unsicherheit. Es wird aber keine grundsätzliche Schwierigkeit mehr vorhanden sein, einfache Stoffe wie das Methyl-äthyl-propylmethan oder viele andere Kohlenwasserstoffe, Terpene usw. dem sterischen System anzuschließen. Zahlreiche dieser Verbindungen sind bereits untereinander sterisch in Beziehung gebracht[1]), wie es die Aminosäuren waren, als ihr Anschluß an die Oxysäuren hergestellt wurde.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial fand sich in der Shikimisäure IV, deren Konfiguration H. O. L. Fischer und G. Dangschat[2]) dadurch aufgeklärt haben, daß sie die konfigurative Übereinstimmung der sekundären Carbinole 3, 4 und 5 mit denen der Glucodesonsäure V festlegen konnten. Die Dihydro-shikimisäure VI bildet nach den gleichen Autoren ein γ-Lacton. Dadurch ist auch die Konfiguration des dem Carboxyl benachbarten tertiären Kohlenstoffatoms eindeutig

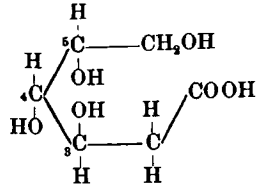
[1]) Vgl. K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien 1932, S. 679.

[2]) Helv. **18**, 1206 (1935); **20**, 705 (1937).

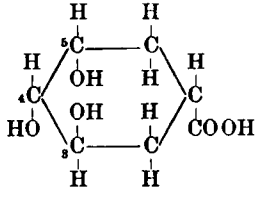
festgelegt; denn in diesem Lacton liegen dieselben sterischen Verhältnisse vor wie im Campher, der bekanntlich trotz



IV Shikimisäure



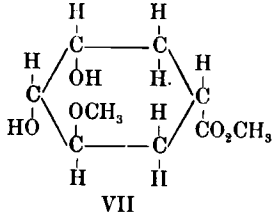
V Glucodesonsäure



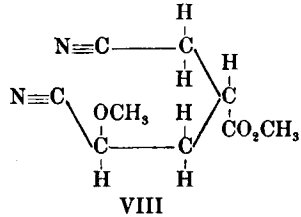
VI Dihydro-shikimisäure

zweier asymmetrischer C-Atome nur 1 Antipodenpaar bilden kann. Ein zweites γ-Lacton einer Dihydro-shikimisäure mit umgekehrter Konfiguration am tertiären C-Atom ist unmöglich.

Über die 4,5-Aceton-shikimisäure wurde die 3-Methyläther-shikimisäure gewonnen, die hydriert und zum 3-Methyldihydro-shikimisäure-methylester VII verestert wurde. Dieser wurde mit Bleitetraacetat zum 4,5-Dialdehyd aufgespalten,



VII

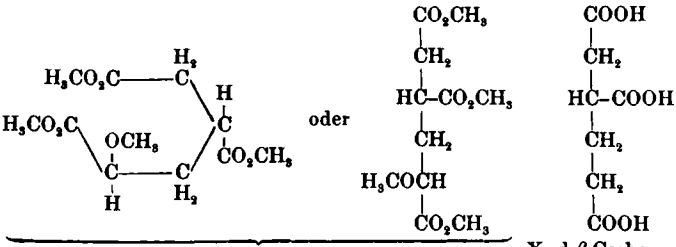


VIII

dessen Dioxim zum Dinitril VIII anhydratisiert wurde. Über den Trimethylester IX wurde das Triamid gewonnen.

Mit diesem Ester und Amid ist die gestellte Aufgabe grundsätzlich gelöst, da nunmehr eine Verbindung mit offener

Kette vorliegt, deren tertiäres Kohlenstoffatom konfigurativ bestimmt ist. Der Ester IX oder die ihm zugrunde liegende



Säure muß lediglich mit einer einfacheren Verbindung verknüpft werden, in der das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom (die Carbinoläther-gruppe) fehlt.

Über diesen letzten Schritt können wir nur Vorläufiges berichten. Mit Jodwasserstoff wird der Ester IX in die β-Carboxy-adipinsäure X übergeführt. Da die Reaktion nur bei höherer Temperatur abläuft, wird ein teilweise racemisiertes Gemisch gewonnen, das Rechtsdrehung besitzt. Wir sind jedoch nicht sicher, ob die Drehung wirklich von der aktiven Form X oder von einer Beimengung herrührt. Wir können daher nur mit Vorbehalt angeben, daß die Säure X in der angeschriebenen Konfiguration die Rechtsform ist. Die endgültige Klärung dieser Frage ist in Angriff genommen (Lane).

Für die Festsetzung, ob die Säure X die Bezeichnung d oder l erhalten soll, ist zunächst nach einer alten Gepflogenheit die Kette in ihrer längsten Ausdehnung auszuschreiben und das sauerstoffreichere oder wasserstoffärmere Ende oben hinzusetzen. Wir schlagen die Bezeichnung d-β-Carboxy-adipinsäure vor, weil auch d-Säuren vorlägen, wenn das mittelständige Carboxyl durch OH oder NH_2 ersetzt wäre. Stände statt seiner CH_3, so läge die d-β-Methyl-adipinsäure vor. Wenn unsere vorläufigen Feststellungen bestätigt werden, ist die Säure X die *d(+)-β-Carboxy-adipinsäure.*

Versuche[1]).

Die Shikimisäure wurde nach Sze Yee Chen[2]) aus den Früchten von Ilicium religiosum Siebold mit einer Ausbeute von 11 Proc. bereitet. Daraus wurde die Acetonshikimisäure hergestellt[3]). Behandelt man Acetonshikimisäure in Äther mit Diazomethan, so geht sie durch Esterbildung in Lösung. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand, der sich als N-haltig erwies, mit Methyljodid versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und Silberoxyd in Portionen zugegeben, wobei Dunkelbraunfärbung eintrat. Nach 6—8 Stunden Kochens wurde das Methylierungsprodukt isoliert, in Äther mit Natriumsulfat getrocknet und i. Hochv. destilliert. Bei 0,2 mm und 130° ging eine stark gelb gefärbte Fraktion über, die zum großen Teil krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus Essigester und 2-mal aus Ligroin wurden feine, weiße Nadeln erhalten, die i. Hochv. bei 80° sublimierbar waren. Das Produkt war nicht mehr N-haltig. Schmelzp. 108°.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Äthylalkohol} = \frac{-0{,}28 \times 2 \times 2}{0{,}0532} = -21{,}0°.$$

3,966 mg Subst.: 8,775 mg CO_2, 2,47 mg H_2O. — 2,345 mg Subst.: 2,56 mg AgJ.

Gef. C 60,34 H 6,97 OCH_3 14,42.

Die Substanz wurde nicht näher untersucht.

3-Methyl-4,5-isopropyliden-shikimisäure-methylester.

Die Methylierung geschah mit dem 3-fachen der berechneten Menge an Jodmethyl und Silberoxyd. Zu 50 g Acetonshikimisäure, 100 ccm Aceton und dem gesamten Methyljodid wurde die für die Veresterung der Carboxylgruppe notwendige Menge Silberoxyd in der Kälte — oder unter gelindem Erwärmen zur Einleitung der Reaktion — allmählich hinzugefügt, während bei der ebenfalls in Portionen erfolgenden Zugabe des restlichen Silberoxyds die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt wurde. Nachdem der Methylierungsansatz im ganzen ungefähr 8 Stunden unter Rühren gekocht hatte, wurde filtriert, mit viel Aceton nachgewaschen und das Aceton verdampft, wobei das kolloid gelöste Silberjodid ausfiel. Das zurückbleibende Öl wurde

[1]) Die Übergänge IV—IX und das Triamid sind von H. Meisenheimer bearbeitet worden (Dissertation Heidelberg, 1938).

[2]) Amer. J. Pharmac. **101**, 550 (1929).

[3]) Vgl. Anm. 4, S. 162.

in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers ohne Destillation noch einmal in derselben Weise mit $^1/_3$ der vorher angewendeten Menge an Jodmethyl und Silberoxyd methyliert. Destillierte man das jetzt erhaltene Produkt i. Hochv., so ging der größte Teil bei 108—112° und 0,4 mm über. Ausbeute 40 g, das sind 70 Proc. d. Th.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Äthylalkohol} = \frac{-1{,}08 \times 5 \times 2}{0{,}2095} = -51{,}5°.$$

5,540 mg Subst.: 11,070 mg AgJ.

$C_{12}H_{18}O_5$ Ber. $2OCH_3$ 25,62 Gef. OCH_3 26,41.

3-Methyl-shikimisäure.

25 g Methylester wurden in 200 ccm 30-proc. Essigsäure gelöst und $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Abspaltung der Isopropylidengruppe war danach beendet, denn die Drehung der Lösung änderte sich nicht mehr. Die Essigsäure wurde i. V. verdampft. Der Rückstand ging i. Hochv. bei 0,15 mm und 180—190° (Bad) über und hatte einen Methoxylgehalt von 29,7 Proc. Für 3-Methyl-shikimisäure-methylester errechnen sich 30,7 Proc. Im allgemeinen wurde das nach Verdampfen der Essigsäure erhaltene Produkt sofort mit der zur Bildung des Bariumsalzes notwendigen Menge bei 50° gesättigter Barytlösung versetzt und die Lösung 2 Stunden lang auf 50° erwärmt. Der Baryt wurde mit Schwefelsäure entfernt und die filtrierte Lösung i. V. bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte die 3-Methyl-shikimisäure schön farblos aus. Die abgesaugte Mutterlauge wurde fast vollkommen eingedampft und so weitere, gelb gefärbte Säure erhalten. Ausbeute 15,5 g, das sind 80 Proc. d. Th.

Nachdem die Säure mehrmals aus Essigester sowie aus der halben Menge Wasser umkrystallisiert und i. Hochv. bei 60° getrocknet war, schmolz sie bei 122—123°.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{-1{,}71 \times 2 \times 5}{0{,}0899} = -190°.$$

4,910 mg Subst.: 5,930 mg AgJ.

$C_8H_{12}O_5$ Ber. OCH_3 16,48 Gef. OCH_3 15,96.

3-Methyl-dihydroshikimisäure.

3-Methyl-shikimisäure wurde in Wasser gelöst und die ungefähr 20-proc. Lösung in Gegenwart von Palladium hydriert, wobei die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach Eindampfen der Lösung i. V. krystallisierte die Hydrosäure aus. Sie wurde mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Derbe Nadeln. Schmelzp. 124,5°.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{-0{,}28 \times 2 \times 5}{0{,}1270} = -22{,}0°.$$

6,140 mg Subst.: 7,610 mg AgJ.

$C_8H_{14}O_5$ Ber. OCH_3 16,31 Gef. OCH_3 16,37.

Um sicher zu sein, daß diese Verbindung nicht der Methyläther eines Stereoisomeren ist, wurde mit Jodwasserstoffsäure (1,7) 10 Stunden auf 50—55° erwärmt. Nach Entfernung des Jods wurde Dihydroshikimisäure von richtigem Drehungsvermögen und Schmelzpunkt erhalten (Mischprobe).

3-Methyl-dihydroshikimisäure-methylester.

Die Veresterung von 3-Methyl-dihydroshikimisäure erfolgte in wenig Äther mit Diazomethan, wobei die Säure in Lösung ging. Der Äther wurde verdampft und das zurückbleibende Öl noch 1 Stunde lang auf 50—60° i. V. erwärmt. Wegen Lactonbildung unterblieb die Destillation.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Alkohol} = \frac{-0{,}20 \times 2 \times 2}{0{,}0665} = -12{,}0°.$$

3,109 mg Subst.: 6,02 mg CO_2, 2,24 mg H_2O. — 3,572 mg Subst.: 8,33 mg AgJ.

$C_9H_{16}O_5$	Ber.	C 52,91	H 7,90	OCH_3 30,39
	Gef.	„ 52,81	„ 8,06	„ 30,81.

Trimethylester der β-Carboxy-δ-methoxy-adipinsäure IX.

3,6 g 3-Methyl-dihydroshikimisäure wurden in 25 ccm Eisessig mit der berechneten Menge (8,4 g) Bleitetraacetat aufgespalten. Die Lösung des entstandenen Dialdehyds wurde durch Zugabe von titrierter, konz. Kaliumcarbonatlösung alkalisch gemacht und mit der theoretisch notwendigen Menge an gepulvertem Kaliumpermanganat im Laufe von 10 Minuten versetzt. Das Permanganat wurde in kurzer Zeit verbraucht. Neben der gewünschten Reaktion fand jedoch noch ein anderer Vorgang statt, da überschüssiges

Oxydationsmittel auch noch entfärbt wurde. Der Braunstein wurde nach Zugabe der berechneten Menge Permanganats abgesaugt, die Lösung mit einer dem hinzugefügten Kaliumcarbonat und dem Kaliumgehalt des Permanganats entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und i. V. bis zur breiigen Konsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde so lange mit Äther ausgewaschen, bis ein weiterer Extrakt keine Drehung mehr zeigte. Im ganzen waren dazu ungefähr 400 ccm Äther nötig. Nach Eindampfen der ätherischen Lösung, deren Drehung positiv war, wurde die zurückbleibende zähe Substanz mit Diazomethan verestert. Der so erhaltene Ester ging bei 116° Badtemperatur und 0,1 mm einheitlich über.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Aceton} = \frac{+ 1{,}42 \times 2 \times 2}{0{,}1111} = + 51{,}2°.$$

Die Analyse ergab einen zu geringen Methoxylgehalt.

3,120 mg Subst.: 5,830 mg CO_2, 2,010 mg H_2O. — 2,220 mg Subst.: 7,500 mg Ag.

$C_{11}H_{18}O_7$	Ber.	C 50,38	H 6,92	OCH_3	47,34
	Gef.	„ 50,96	„ 7,20	„	45,04.

Die Ausbeute beträgt 2,5 g, das sind 51 Proc. d. Th.

Derselbe Trimethylester wurde in weniger guter Ausbeute über das Dinitril VIII erhalten. Einzelheiten sind in der Dissertation von H. Meisenheimer beschrieben[1]).

Triamid.

2,7 g des Esters wurden in einer Bombe mit wenigen ccm flüssigen Ammoniaks 60 Stunden lang auf 40—50° erhitzt. Das Amid krystallisierte in dicken Nadeln aus. Nach Öffnen der Bombe und Verdampfen des Ammoniaks wurde es aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in feinen Nadeln, die sich zu kugeligen Aggregaten zusammenballten, erhalten wurde. Manchmal fiel das Amid zum Teil amorph aus und mußte noch einmal gelöst werden. Der Schmelzpunkt war nach mehrmaligem Umkrystallisieren 186°.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ in Wasser} = \frac{+ 0{,}17 \times 2 \times 2}{0{,}0203} = + 33{,}5°.$$

[1]) a. a. O.

4,850 mg Subst.: 7,840 mg CO_2, 3,060 mg H_2O. — 3,335 mg Subst.: 0,548 ccm N (22°, 753 mm). — 3,013 mg Subst.: $^n/_{50}$-Thiosulfatlösung 4,10 ccm.

$C_8H_{13}O_4N_3$	Ber. C 44,24	H 6,96	N 19,35	OCH_3 14,28
	Gef. „ 44,09	„ 7,06	„ 18,84	„ 14,10.

Optisch aktive β-Carboxy-adipinsäure[1]).

45 g Dinitril des Mono-äthylesters der racemischen β-Carboxy-adipinsäure[2]) werden mit 234 g krystallisiertem Baryt und 200 ccm Wasser auf 100° erhitzt, bis das Ammoniak entfernt ist. Nach Zugabe der berechneten Menge (720 ccm) 2 n-Schwefelsäure wird auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert und i. V. abgedampft. Der krystalline Rückstand wird aus Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nach Verarbeitung der Mutterlauge 30 g. Schmelzpunkt 122—123°.

Zur kochenden Lösung von 10 g der Säure in 200 ccm Wasser werden 61,5 g wasserfreies Brucin gegeben. Aus dem Filtrat krystallisieren 40 g Salz aus, das 6-mal aus jeweils der gleichen Menge Wasser umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an Salz beträgt 15 g, seine spez. Drehung $-50°$ in Chloroform. Sie ändert sich bei weiterer Krystallisation nicht mehr.

Das Salz wird mit Ammoniak übergossen. Nach Entfernung des Brucins wird das Ammoniak i. V. abdestilliert, die konz. Lösung mineralsauer gemacht, mit wasserfreiem Natriumsulfat angeteigt, getrocknet, gepulvert und extrahiert. Der Rückstand wurde mit sehr wenig Aceton aufgenommen und mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt. Die Säure schmilzt bei 105—107°.

$[\alpha]_D^{20°}$ in Aceton (2 Proc.) $= -15{,}5°$.

Aus den Mutterlaugen der Brucinsalze wird das Gemisch des Racemats mit der Rechtsform abgeschieden. Es wird aus wenig Aceton umkrystallisiert, in dem das Racemat sehr viel schwerer löslich ist. Aus den Mutterlaugen wird

[1]) Nebst den folgenden Substanzen von J. Lane und E. Plankenhorn bearbeitet.

[2]) H. Leuchs u. E. Möbis, B. 42, 1228 (1909).

die aktive Säure durch Aceton–Benzol gewonnen. Die höchste Drehung betrug $+15{,}5^0$.

Beim wiederholten Umkrystallisieren aus Essigäther steigt der Schmelzpunkt der aktiven Präparate auf den der racemischen Säure (122—123°) und die Drehung nimmt entsprechend ab.

β-Carboxy-adipinsäure aus Shikimisäure.

Der Trimethylester der Methoxysäure wurde entsprechend einer Vorschrift von H. v. Pechmann[1]) mit der 8-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde Wasser zugesetzt, auf dem Wasserbad eingedampft, mit Schwefeldioxyd entfärbt und mit Äther aufgenommen. Die Säure wurde aus Essigester umkrystallisiert.

Das Produkt ist zunächst nicht einheitlich. Es schmilzt gegen 116°; die höchste beobachtete spez. Drehung betrug $+12{,}6^0$ in Aceton. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Essigester wurde die racemische Säure erhalten (Schmelzpunkt 122—123°, Mischprobe).

$C_7H_{10}O_6$ (190,08) Ber. C 44,19 H 5,30 Gef. C 44,12 H 5,41.

Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes. V.

Zur Konstitution des Phalloidins;

von *Heinrich Wieland* und *Bernhard Witkop**).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayer. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 30. Januar 1940.)

Das Phalloidin ist vor 2 Jahren von F. Lynen und U. Wieland[2]) als krystallisierte Substanz aus dem grünen Knollenblätterpilz (Amanita phalloides) abgetrennt worden.

[1]) B. **24**, 32, 50 (1891).

*) Dissertation, Universität München 1940.

[2]) A. **533**, 93 (1937).

Es ist der rasch wirkende Giftstoff, der weiße Mäuse mit einer Dosis von 50 γ in 1—2 Tagen tötet. Aus der Pilzernte des Jahres 1938 standen uns 6 g Phalloidin zur Verfügung, die uns erlaubten, das Wesentliche über die chemische Natur des Giftes festzustellen.

Wie schon in der vorangehenden Abhandlung von U. Wieland gefunden wurde, liegt im Phalloidin eine polypeptidartige Verbindung vor, deren Hydrolyse in Angriff genommen worden war; es war dabei *Alanin* in nicht ganz reinem Zustand isoliert worden.

Die Aufgabe bestand demnach in der Trennung eines Aminosäuren-Gemischs, da keinerlei Anhaltspunkte für die Abfangbarkeit eines Zwischenproduktes der Hydrolyse vorlagen.

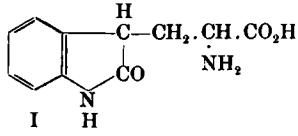
Wir haben die Spaltung durch 24-stündiges Kochen des Phalloidins mit 30-proc. Schwefelsäure vorgenommen. Für die Scheidung der nach Entfernung der Schwefelsäure erhaltenen Aminosäuren hat sich die Methode der Aufteilung zwischen Butylalkohol und Wasser vorzüglich bewährt.

Im organischen Lösungsmittel ließ sich so eine Aminosäure anreichern, die sich über ein schwer lösliches Silber- und Quecksilbersalz reinigen und schließlich zur Krystallisation bringen ließ. Sie hatte die Zusammensetzung eines *Oxytryptophans.*

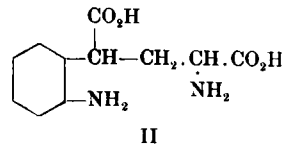
Die Konstitution dieses Oxytryptophans, das (in alkalischer Lösung) nach rechts dreht ($[\alpha]_D = +\,39{,}2^0$) geht eindeutig aus den chemischen Merkmalen hervor. Die Hopkins-Cole-Reaktion ist negativ; also ist die α-Stellung am Indolring nicht frei. Bei kurzem Erhitzen mit Alkalien entsteht eine Verbindung mit aromatischer NH_2-Gruppe, die nach dem Diazotieren mit β-Naphtol zum Farbstoff kuppelt. Mit Millons Reagens tritt in äußerst empfindlicher Reaktion gelbe bis braungelbe Färbung auf, ohne den roten Ton, den Tyrosin damit zeigt. Die Folin-Denissche Probe[1]) mit Phosphormolybdänsäure, die auf einer Reduktionswirkung beruht, ist ebenfalls stark positiv. In den Farbreaktionen

[1]) J. Biol. Chem. **12**, 245 (1912).

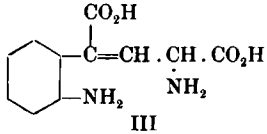
verhält sich Oxindol genau wie unser Oxytryptophan, und es besteht kein Zweifel darüber, daß wir in ihm das schon lange gesuchte und in physiologischen Zusammenhängen des öfteren diskutierte *l-α-Oxytryptophan* (I) gefunden haben.



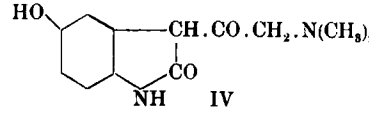
I



II



III



IV

Das diazotierbare Aufspaltungsprodukt entspricht der Formel II. Bei der Untersuchung des Bufothionins ist ein Oxindol-Derivat von gleichen Eigenschaften (IV) gewonnen worden[1]).

Das Oxytryptophan ist das hypothetische Zwischenprodukt im biologischen Abbau des Tryptophans, der zur Kynurensäure führt. Aus der offenen Säure II entsteht durch Dehydrierung das von Y. Kotake als Stoffwechselprodukt isolierte *Kynurenin* (III)[2]).

Die Drehung der neuen Aminosäure ist in $^{n}/_{1}$-NaOH gemessen. Trotz der unter diesen Verhältnissen vorhandenen Rechtsdrehung ordnen wir das Oxytryptophan wegen der sicherlich bestehenden Beziehung zum l-Tryptophan der l-Reihe zu. Auch l-Tryptophan dreht in alkalischer Lösung nach rechts.

Über ein Oxytryptophan, das bei der tryptischen Spaltung von Casein beobachtet wurde, berichtet Abderhalden in mehreren Mitteilungen[3]).

Diese Verbindung, in der übrigens Abderhalden ein Bz-Oxy-*dihydro*-tryptophan annimmt, ist nach Eigenschaften, Schmelzpunkt und Drehwert von unserer Substanz total verschieden.

[1]) H. Wieland u. Th. Wieland, A. **528**, 237 (1937).

[2]) Vgl. Y. Kotake, Erg. d. Physiol. **37**, 245 (1935).

[3]) H. **52**, 212 (1907); **55**, 415 (1908); **138**, 108 (1924); vgl. dazu auch E. Abderhalden u. H. Sickel, H. **144**, 80 (1925).

Als Träger des Schwefels, der im Phalloidin zu 4,52 Proc. enthalten ist, wurde *Cystin* isoliert. Die Trennung von den übrigen Aminosäuren wurde durch Fällung des Silbersalzes ziemlich leicht erreicht. Wenn man die Hydrolyse von Phalloidin unter Luftausschluß vorgenommen hat, so läßt sich durch die Nitroprussidreaktion *Cystein* nachweisen, das sich dann im Gange der Aufarbeitung autoxydiert. Das Vorhandensein von *Alanin* im Spaltungsgemisch haben wir bestätigt. Seine Reindarstellung war mit großen Schwierigkeiten verbunden.

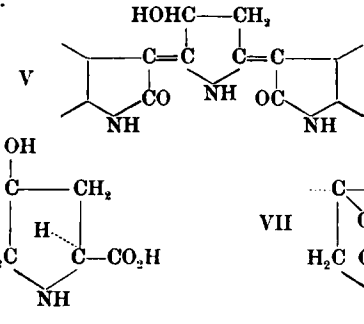
Dies rührt davon her, daß es fast unzertrennlich von der vierten Aminosäure, dem *Oxyprolin*, begleitet wird. Es gelingt zwar leicht, das Oxyprolin als schön krystallisiertes Reinecke-Salz nach Kapfhammer abzutrennen; aber diese Trennung ist bei weitem nicht vollständig. Zudem haben wir, um keine Alkali-Ionen in das Material zu bringen, die Fällung nur mit Reinecke-Säure (nicht mit Säure und Na-Salz, wie Kapfhammer) ausgeführt, wodurch die Bedingungen der Trennung noch weiter verschlechtert wurden. Es blieb daher nur der mühselige Weg häufiger Krystallisationen, um das Alanin vom Oxyprolin zu befreien.

In Naturstoffen hat man, soweit wir sehen, bisher nur das l-Prolin vom Schmelzp. 270° und $[\alpha]_D = -80{,}6°$ angetroffen. Unser Präparat ist ebenfalls linksdrehend, schmilzt bei 240° und besitzt den Drehwert von $-57{,}4°$. Auch in der Krystallform ist es vom natürlichen Oxyprolin völlig verschieden. Es ist identisch mit dem von H. Leuchs[1]) synthetisch dargestellten *zweiten* l-Oxyprolin, das als *l-Oxyprolin (b)* bezeichnet wird. Die physikalischen Konstanten stimmen vollkommen überein, zudem konnten wir an einem uns von Herrn Leuchs freundlicherweise übersandten Originalpräparat die Identität der beiden Stoffe sicherstellen.

Es besteht in der Farbreaktion mit Eisessig und Isatin zwischen den beiden epimeren Substanzen ein bemerkenswerter Unterschied. l-Oxyprolin a gibt intensive Blaufärbung, während l-Oxyprolin b (sowohl das synthetische wie das natürliche) sich vollkommen passiv verhält. Beide Isomere geben in gleicher Weise die (eosinrote) Ninhydrinreaktion.

[1]) B. **38**, 1937 (1905); **46**, 986 (1913); **52**, 2086 (1919).

Nach den Untersuchungen von Grassmann und von Arnim[1]) ist der blaue Farbstoff das Kondensationsprodukt zweier Molekeln Isatin mit 1 Molekel Oxyprolin gemäß V, wobei die Carboxylgruppe abgespalten wird.



Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß l-Oxyprolin b die Farbreaktion deshalb nicht zeigt, weil (unter der Wirkung des Eisessigs) das Carboxyl unter Lactonbildung festgelegt wird. Wenn dies zutrifft, wäre die Konfiguration der Oxyprolin b-Reihe eindeutig im Sinne der Formel VI erwiesen. Das l-Oxyprolin b aus Phalloidin wäre l-*cis*-Oxyprolin. In VII ist die Lactonisierung formuliert.

Es sind somit folgende 4 Aminosäuren als Produkte der hydrolytischen Spaltung von Phalloidin aufgefunden worden: *l-Oxytryptophan*, *l-Cystein*, *l-Oxyprolin b* und *l-Alanin*. Trotz lebhafter Bemühungen hat sich kein Hinweis für das Vorhandensein weiterer Aminosäuren im Hydrolysat ergeben. Es erscheint auch nicht wahrscheinlich, daß uns noch eine Aminosäure entgangen ist, obwohl bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials diese Annahme nur mit einiger Zurückhaltung gemacht werden kann. Aber wir finden eine befriedigende Vorstellung für die Zusammensetzung des Phalloidins, wenn wir uns auf die vier isolierten Aminosäuren beschränken, indem wir das Phalloidin als *Hexapeptid aus je 1 Molekel Oxytryptophan und Cystein und aus je 2 Molekeln Oxyprolin und Alanin* aufgebaut uns denken. Die bisher ausgeführten Analysen haben zur Formel $C_{30}H_{43}O_9N_7S$ mit dem Molgewicht 677 geführt. Wir finden den C-Wert etwas höher, den H-Wert etwas niedriger. Die Werte stimmen dann recht befriedigend auf eine Formel

[1]) A. **509**, 288 (1934); **519**, 192 (1935).

$C_{30}H_{39}O_9N_7S$ (M = 673), die sich ergibt, wenn man vom Summenwert der 6 Aminosäuren 6 Molekeln Wasser abzieht:

Cystein	C_3	H_7	O_2	N	S
Oxytryptophan	C_{11}	H_{12}	O_3	N_2	—
2 Oxyprolin	C_{10}	H_{18}	O_6	N_2	—
2 Alanin	C_6	H_{14}	O_4	N_2	—
Summe	C_{30}	H_{51}	O_{15}	N_7	S
$-6H_2O$	C_{30}	H_{39}	O_9	N_7	S

Für ein normales Hexapeptid wäre an sich Abspaltung von nur 5 Molekeln Wasser aus den 6 Aminosäuren zu erwarten. Da aber Phalloidin weder eine freie Carboxyl- noch Amino-gruppe enthält, ist die Ableitung der Formel mit einem Wasserverlust von 6 Molen verständlich.

Wir haben uns bemüht, diese Zusammensetzung des Phalloidins, soweit das knappe Versuchsmaterial es erlaubte, auch durch quantitative Bestimmung der Aminosäuren sicher zu stellen. Oxytryptophan und Cystin wurden in der erwarteten Menge gefunden. Die analytische Trennung von Oxyprolin und Alanin verläuft, wie schon gesagt, nicht befriedigend. Doch hat sich auch hier auf indirektem Weg, durch Analyse ihres von den beiden ersten Aminosäuren befreiten Gemisches, die abgeleitete Zusammensetzung des Phalloidins bestätigen lassen.

Bei der aufteilenden Bestimmung des Schwefels im Phalloidin haben R. Kuhn, L. Birkofer und F. W. Quackenbush[1]) nicht den vollen Schwefelgehalt als „Cystinschwefel" gefunden. Es ergaben sich nach der Zeisel-Methode 0,75 Proc. Schwefel, der an eine —$S.CH_3$-Komponente, z. B. Methionin denken lassen könnte. Die Eigenschaften des Phalloidins entsprechen jedoch nicht recht einer Molekulargröße, wie sie sich aus einem so kleinen Methioningehalt errechnen würde, und wir möchten es deshalb für wahrscheinlicher halten, daß bei der Zersetzung des Phalloidins mit Jodwasserstoff aus einer nicht schwefelhaltigen Gruppe flüchtiges Jodid abgespalten worden ist[2]).

[1]) B. **72**, 409 (1939).

[2]) Nach der S-Bestimmung von R. Kuhn und Mitarb. könnte im Phalloidin auf 5 Mole Cystein 1 Mol Methionin enthalten sein. Unsere Versuche schließen eine solche Möglichkeit nicht aus. (Anm. b. d. Korr.)

Man könnte versucht sein, die Giftwirkung des Phalloidins, die inzwischen im Institut von W. Straub von Frl. M. Vogt untersucht worden ist, auf das Oxytryptophan als „prosthetische Gruppe" zurückzuführen. Oxytryptophan hat sich aber in eigenen Versuchen mit höheren Dosen als Phalloidin als unwirksam erwiesen, so daß man wohl in dem Peptidsystem, dessen molekularer Aufbau der weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben muß, den toxischen Faktor erblicken wird.

Versuchsteil.

Gewinnung des Phalloidins.

Das aus 220 kg Pilzen nach der Vorschrift von F. Lynen und U. Wieland (a. a. O.) nach einmaliger Aussalzung mit Ammonsulfat gewonnene Primärmaterial — etwa 130 g — wird 4-mal mit je 1,5 Liter Chloroform–Butanol 1 : 1 ausgezogen. Der Auszug wird 3-mal mit je 100 ccm Wasser zurückgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der Chloroform–Butanol-Lösung erhält man 69 g eines hellgelben Pulvers.

Dieses Material wird in 750 ccm absolutem Alkohol gelöst und an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) adsorbiert. Ausmaße der Säule: 1000 ccm Al_2O_3, 92 cm lang, 3,8 cm Durchmesser. Zur Elution wurden 1200 ccm absoluter Alhohol verwendet.

Durchlauf und Elution werden eingedampft, der Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Ungelöst bleiben braune Schmieren, die getrennt mit Wasser durchgerieben und stehen gelassen werden. Nach 2 Stunden ist die klare Lösung des Hauptanteils zu einem Krystallbrei erstarrt. Auch der schmierige Anteil liefert noch Krystalle. Insgesamt wurden hier 4 g Phalloidin erhalten.

Der untere ungefärbte Teil der Säule wird abgetrennt und auf der Nutsche erschöpfend mit 50-proc. Methanol ausgezogen. Rückstand nach dem Eindampfen 5,3 g. Er wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung von den ungelösten Schmieren abgetrennt und stehen gelassen. Man erhält nochmals 2,2 g Phalloidin. Das gesammelte Phalloidin wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und mit Eis-

wasser gewaschen. Es wurden 5,9 g reiner Substanz erhalten.

Ein nochmals umkrystallisiertes Präparat wurde zur Analyse gebracht. Es wurde gefunden, daß die 5 Mole Krystallwasser, die das Phalloidin enthält, viel leichter zu entfernen sind, als in der letzten Mitteilung angegeben wurde. Schon bei 60° i. V. wurde nach kurzem Trocknen konstantes Gewicht erreicht.

3,828 mg Subst.: 7,541 mg CO_2, 2,102 mg H_2O.

$C_{30}H_{39}O_9N_7S$ (673) Ber. C 53,5 H 5,84 Gef. C 53,72 H 6,14.

Spez. Drehung: 128,4 mg Subst. in 10 ccm absolutem Alkohol, 1 dm-Rohr,

$$\alpha = +\,0{,}80°; \quad [\alpha]_D = +\,62{,}3°.$$

Spaltung von Phalloidin mit Schwefelsäure.

1 g Phalloidin wird unter CO_2 mit 5 g 30-proc. Schwefelsäure 24 Stunden am Rückfluß im Wasserbad erhitzt. Das Hydrolysat ist rotbraun gefärbt und gibt starke Reaktion mit Nitroprussidnatrium.

Man fügt die berechnete Menge heiß gesättigter Barytlösung zu der mit Wasser verdünnten Spaltlösung. Der Niederschlag wird abgetrennt und mehrfach mit je 20 ccm Wasser ausgekocht. Nach dem fünften Auskochen ist die Ninhydrin-reaktion des Waschwassers kaum mehr wahrnehmbar. Das hellgelb gefärbte Filtrat, mit dem die Waschwässer vereinigt sind, wird sorgfältig von SO_4'' bzw. Ba'' befreit.

Mit 2 n-Salzsäure kann man aus dem $BaSO_4$ noch 30 mg sehr dunkler Substanz herausholen, die aber keine starke Ninhydrinreaktion gibt.

Cystin. Das Hydrolysat wird auf 5 ccm eingeengt und im Eisschrank aufbewahrt. Nach 24 Stunden haben sich 52 mg Cystin in farblosen Flocken abgeschieden. Die Cystinabscheidung wird vermehrt bei der Wegnahme des Oxytryptophans durch Ausschütteln mit Butylalkohol (vgl. weiter unten).

Das vereinigte abgeschiedene Cystin, das nur etwa die Hälfte der Gesamtmenge ausmacht, wird in Ammoniak gelöst. Durch langsames Abdunstenlassen des Ammoniaks

erhält man das Cystin schön weiß in hexagonalen Plättchen, zum Teil auch in feinen Nädelchen vom Zersetzungsp. 256°.

3,667 mg Subst. (bei 50° i. V. getr.): 4,028 mg CO_2, 1,698 mg H_2O. — 3,480 mg Subst. (bei 50° i. V. getr.): 0,349 ccm N (24°, 720 mm). — 3,793 mg Subst. (bei 50° i. V. getr.): 7,213 mg $BaSO_4$.

$C_6H_{12}N_2O_4S_2$ (240)	Ber.	C 29,97	H 5,03	N 11,65	S 26,69
	Gef.	„ 29,95	„ 5,18	„ 10,92	„ 26,12.

Drehung: 24,44 mg in 2 ccm 1 n-HCl,

$$\alpha = -2{,}05°; \quad [\alpha]_D^{20} = \frac{-2{,}05 \cdot 100}{1{,}222} = -167{,}8° \text{ (statt } -209{,}6°)\ ^1).$$

l-Oxytryptophan. Die Mutterlauge von Cystin wird i. V. auf 5 ccm eingeengt und mit 1,5 ccm Butanol vorgeschüttelt: 43,1 mg. Die stark aufgehellte wäßrige Lösung wird dann mehrere Male mit je 5 ccm Butanol ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase ihr Volumen auf 1 ccm vermindert hat. Nach dem Abdampfen der Butanollösung bleiben 260 mg eines schwach gelblichen Pulvers.

Beim Ausschütteln bildet sich an der Phasengrenze eine weiße flockige Abscheidung von Cystin[2]).

Die Abtrennung des Oxytryptophans gelingt auf diese Weise sehr gut. Von den im Wasser bleibenden übrigen Aminosäuren werden durch 5 ccm Butanol einem ccm Wasser nur 21 mg entzogen, was durch mehrfache Kontrolle unter Anwendung von wassergesättigtem Butanol festgestellt wurde.

Das rohe Oxytryptophan, das in absolutem Alkohol fast vollständig löslich ist, wird in wenig Wasser gelöst. Von einem etwaigen schwerlöslichen Rückstand wird abfiltriert. Nach längerem Stehen im Eisschrank und häufigem Kratzen scheidet sich die Aminosäure in wetzsteinförmigen Krystallen ab. Nach Umkrystallisieren aus Wasser oder 30-proc. Alkohol erhält man ein farbloses Präparat. Charakteristisch ist, daß die Krystallisation stets mit großer Verzögerung eintritt.

---

[1]) Über die Racemisierung von Cystin durch Säure vgl. K. A. H. Mörner, H. **28**, 595 (1899); **34**, 207 (1901).

[2]) Vgl. das Kapitel: Interaction of Salts and Amino Acids, in C. L. A. Schmidt, The Chemistry of Amino Acids and Proteins, Illinois 1938.

Schmelzp. 249—253° (unter Zers.) Ninhydrin-reaktion violett, Folin-Denis-Reaktion sehr stark.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt deutlich Indolgeruch auf; die Dämpfe zeigen violette Fichtenspan-reaktion.

Die Hopkins Cole-Reaktion mit Glyoxylsäure ist negativ, wie sie auch bei Oxindolaldehyd und Oxindol nicht eintritt. Mit Quecksilberacetat sowie mit Silberacetat gibt Oxytryptophan farblose, voluminöse Fällungen. Die Färbung mit Millons Reagens ist gelb bis braun und so empfindlich, daß sie den Nachweis kleinster Spuren der Aminosäure erlaubt.

3,973 mg Subst. (bei 80° i. V. konstant getr.): 8,728 mg CO_2, 2,024 mg H_2O. — 3,825 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 0,431 ccm N (25°, 721 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_2$ (220)	Ber.	C 59,94	H 5,49	N 12,75
	Gef.	„ 59,91	„ 5,70	„ 12,24.

Drehung: 34,18 mg in 2 ccm 1 n-NaOH,

$$\alpha = +\,0{,}67;\quad [\alpha]_D^{20} = +\,39{,}2°.$$

Die Farbreaktion der offenen Säure. Wenig Oxytryptophan wird mit 4 Tropfen 5-proc. Barytwasser 3 Minuten erhitzt. Zu der Lösung fügt man unter Eiskühlung 1 mg festes Natriumnitrit und 2 bis 3 Tropfen 2 n-Salzsäure, gießt in eine Lösung von einigen Milligramm β-Naphtol in 6 Tropfen 2 n-Natronlauge und erhält sofort den leuchtend roten Azofarbstoff. Dieselbe Probe direkt mit Oxytryptophan ausgeführt, fällt negativ aus.

Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Fällen mit Quecksilberacetat noch weitere Mengen von Oxytryptophan gewinnen. Die mit Schwefelwasserstoff zerlegten Filtrate dieser Fällung enthalten Oxyprolin und Alanin, von denen auch ein kleiner Teil in den Butylalkohol gegangen ist, und zwar mehr Alanin als Oxyprolin.

Die Aminosäuren der wäßrigen Lösung.

Aus der wäßrigen Lösung wird der gelöste Butylalkohol i. V. abdestilliert. Von weiter ausgeschiedenem Cystin (22 mg) wird abfiltriert, und dann wird mit gesättigter Silberacetatlösung gefällt. Nach Zersetzung des Silbersalzes erhält man 76 mg eines hellbraunen Harzes, aus dessen

wäßriger Lösung sich nach und nach weiteres Cystin abscheidet.

Nach Entfernung des überschüssigen Silbers im Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Einengung der Lösung im Vakuum-Exsiccator erhält man eine farblose zähe Krystallmasse (508 mg, nicht vollkommen trocken).

l-Oxyprolin b. Man löst das Gemisch in wenig Wasser und fügt tropfenweise von einer 10-proc. wäßrigen Lösung von Reinecke Säure hinzu, bis an der Eintropfstelle kein Niederschlag mehr zu sehen ist. Das Reineckat krystallisiert in glänzenden roten Schüppchen aus. Nach 12-stündigem Stehen wird abfiltriert und 2-mal mit verdünnter Reinecke-Säure gewaschen. Das Salz löst man in wenig Aceton, fügt einige Tropfen 2 n-Schwefelsäure zu und schüttelt die Reinecke-Säure mit Äther aus. Die wäßrige Lösung wird mit Bariumhydroxyd genau von Schwefelsäure befreit und im Vakuum-Exsiccator eingedampft. Der schön krystallisierte Rückstand wird aus 70-proc. Alkohol umkrystallisiert.

Dünne glänzende Nädelchen von schwach süßem Geschmack. Schmelzp. 241° (unter Zers.).

3,942 mg Subst. (bei 50° i. V. getr.): 6,631 mg CO_2, 2,473 mg H_2O. — 3,592 mg Subst.: 0,350 ccm N_2 (24°, 723 mm).

$C_5H_9O_3N$ (131,1)	Ber.	C 45,77	H 6,91	N 10,68
	Gef.	„ 45,87	„ 7,02	„ 10,65

21,4 mg in 1 ccm Wasser, 1 dm-Rohr,

$$\alpha = -1{,}23^\circ; \quad [\alpha]_D^{20} = -57{,}4^\circ.$$

Die Ninhydrin-reaktion (in Phospatpuffer p_H 7) ist eosinrot, mit Isatin in Eisessig keine Färbung. Der Vergleich mit einem synthetischen Originalpräparat von Leuchs bestätigte die Identität in allen Punkten. Die Farbreaktion nach Folin-Denis ist (bei beiden l-Oxyprolinen) negativ, im Gegensatz zu den Angaben der Literatur[1]).

l-Alanin. Die Mutterlauge von der Reineckatfällung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ebenfalls von

[1]) Vgl. z. B. Hoppe-Seyler-Thierfelder, 9. Auflage 1924, S. 280.

der darin gelösten Reinecke-Säure mit Äther befreit, dann wird die Schwefelsäure entfernt und wieder i. V. zur Trockne verdampft. Der Rückstand, ein Gemisch von Alanin mit noch ziemlich viel Oxyprolin, wird mehrfach aus 70-proc. Alkohol umkrystallisiert und liefert so schließlich ein einheitliches Präparat vom Schmelzp. 285° (unter Zers.).

3,600 mg Subst. (bei 50° i. V. getr.): 5,332 mg CO_2, 2,564 mg H_2O. — 3,575 mg Subst.: 0,490 ccm N_2 (21°, 719 mm).

$C_3H_7O_2N$ (89)	Ber.	C 40,42	H 7,93	N 15,73
	Gef.	„ 40,40	„ 7,96	„ 15,05.

Quantitative Spaltung.

595,6 mg i. Hochv. bei 120° zur Konstanz getrocknetes Phalloidin werden mit 3 ccm 30-proc. Schwefelsäure 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser blieben 8 mg brauner Flocken ungelöst. Das bei der Entfernung der Schwefelsäure ausgefallene und ausgewaschene Bariumsulfat enthielt 22,5 mg mit verdünnter Salzsäure ablösbarer organischer Substanz adsorbiert.

Das Gewicht des scharf getrockneten Hydrolysats betrug 644 mg. (Dazu gehören noch die 30,5 mg isolierter Substanz. Für die Aufnahme von 6 H_2O durch Phalloidin waren 691 mg zu erwarten.) Das Aminosäuren-Gemisch wurde in 4 ccm Wasser aufgenommen; die Lösung schied nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank 24 mg *Cystin* ab. Im Filtrat fällte man zuerst mit Silberacetat und erhielt nach Zerlegung des Niederschlags mit H_2S 141,8 mg Cystin–Cystein und Oxytryptophan. Das Filtrat von dieser Fällung lieferte mit Quecksilberacetat einen Niederschlag, der nach Befreiung vom Quecksilber mit H_2S 70,6 mg wog und hauptsächlich aus Oxytryptophan bestand.

Aus dem Filtrat von der Fällung mit Quecksilber-acetat wurden Silber und Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die wäßrige Lösung wurde eingeengt und mit Butanol ausgezogen. Auf diese Weise wurden noch 37 mg Oxytryptophan isoliert. Dabei sind die in Wasser leicht löslichen Aminosäuren, die zum kleinen Teil auch in das Butanol gehen, abgezogen.

Es ergibt sich somit für Cystin + Oxytryptophan eine Summe von 273,4 mg, während nach der Berechnung aus dem zugesetzten Phalloidin 301,3 g zu erwarten sind. Der Verlust ist wohl auf die 8 mg zerstörter und die 22,5 mg adsorbierter Substanz zurückzuführen.

Die Lösung, aus der Cystin und Tryptophan entfernt sind, wurde i. V. eingedampft und der Rückstand bei 80° i. Hochv. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es wurden 371,5 mg gewogen, während sich für das angenommene Gemisch von 2 Oxyprolin + 2 Alanin 388,3 mg berechnen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 12,2 Proc. N_2, während sich für ein molares Gemisch der beiden Aminosäuren 12,7 Proc. berechnen. (Für Alanin: N = 15,7; für Oxyprolin: N = 10,7.)

Der Firma *C. H. Boehringer Sohn*, Nieder-Ingelheim a. Rh., insbesondere Herrn Dr. P. Weyland, danken wir vielmals für die großzügige Unterstützung, die sie uns durch Beschaffung des Ausgangsmaterials gewährt hat.

Zur Frage des Vorkommens einer Manno-biase im Gerstenmalz.

5. Mitteilung über Mannane[1]**;**

von *Friedrich Klages* und *Fritz Kircher*.

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität München.]

(Eingelaufen am 19. Januar 1940.)

In der letzten Mitteilung wurde gezeigt, daß eine Aufteilung der Mannanasen des Gerstenmalzes in eine nur bis zur Disaccharidstufe spaltende Polysaccharase und eine durch Alterung oder Adsorption entfernbare Manno-biase unter den von Pringsheim[2]) angegebenen Bedingungen nicht möglich ist. Da jedoch im Laufe eines privaten Briefwechsels mit

[1]) 4. Mitt.: A. **535**, 175 (1938); 3. Mitt.: A. **523**, 224 (1936).

[2]) Pringsheim u. Mitarb., H. **140**, 299 (1924); Bio. Z. **164**, 117 (1925).

Herrn Prof. Pringsheim Zweifel auftauchten, ob diese Diskrepanz der Befunde nicht etwa auf die verschiedenen verwandten Substrate zurückzuführen sei, Pringsheim verwandte Salep-, wir im Zuge der damaligen Untersuchung Steinnußmannan A[1]), wurden in vorliegender Arbeit diese Versuche auf breiterer Grundlage nochmals an Salep-mannan als Substrat wiederholt, um zu einer definitiven Klärung dieser Frage zu kommen.

1. *Die p_H-Abhängigkeit der Adsorption an Kaolin und Aluminiumoxyd.* Nach Pringsheim soll aus verdünnt alkoholischer Lösung bei p_H 3 das gesamte Enzym und bei p_H 8 die Manno-biase selektiv an Kaolin adsorbiert werden. Es wurde daraufhin der gesamte p_H-Bereich von 4—8 näher untersucht.

Um hierbei vergleichbare Verhältnisse zu erhalten, wurden sämtliche Versuche dieser Reihe mit nur zwei, untereinander gleich starken Enzymlösungen, und unter den gleichen Konzentrationsbedingungen durchgeführt. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten können also direkt miteinander verglichen werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 (Versuch 2—19) und die sich daraus ergebende p_H-Abhängigkeit der Aktivität des nicht adsorbierten Enzymanteils in der Figur wiedergegeben. Im einzelnen ist hervorzuheben:

a) Gegenüber dem nicht behandelten Enzym ist die Aktivität nach der Kaolinbehandlung auch im günstigsten Falle (p_H 7 und 8) um etwa $^2/_3$ geschwächt. Da Stichproben gezeigt haben, daß bei Verdoppelung der Kaolinmenge (Versuch 5), oder der Alkoholkonzentration auf nahezu 30 Proc. (Versuch 6) die Aktivitätsabnahme sich überhaupt nicht bzw. nur sehr wenig ändert, dürfte es sich hier kaum um ein im allgemeinen ziemlich leicht beeinflußbares Adsorptionsgleichgewicht an der Kaolinoberfläche handeln, sondern man hat den Eindruck, daß eine Enzymkomponente von etwa $^2/_3$ der ursprünglichen Wirksamkeit in diesem p_H-Bereich selektiv an Kaolin adsorbiert wird.

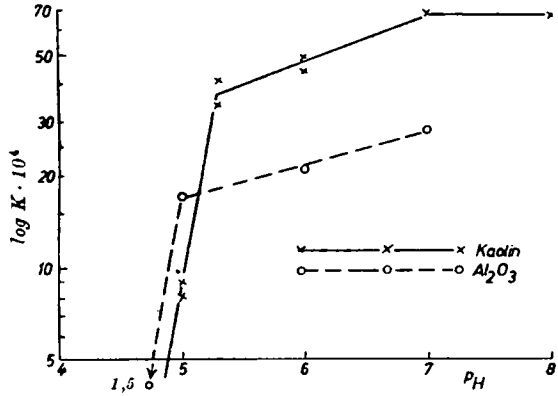
[1]) Wir hielten diesen Unterschied für unbedenklich, nachdem in der 3. Mitt. der konstitutionell und sterisch gleiche Aufbau beider Mannane nachgewiesen war.

Tabelle 1.

Laufde. Nr.	Adsorbens	p_H	1. Messung			2. Messung			3. Messung			4. Messung			5. Messung		
			t in Stdn.	α[1] in %	k[2] . 10^4	t in Stdn.	α in %	k . 10^4	t in Stdn.	α in %	k . 10^4	t in Stdn.	α in %	k . 10^4	t in Stdn.	α in %	k . 10^4
1	Ohne	—	19	58	196	40	84	202	—	—	—						
2	Kaolin	8	43	40	52	66	58	67	187	75	19	355	88	19	—	—	—
3	„	7	25	33	69	90	75	66	193	86	26	—	—	—			
4	„	6	47	40	48	73	43	9	176	55	10	259	60	6	—	—	—
5[3])	„	6	65	48	43	143	76	43	312	84	10	—	—	—			
6[4])	„	6	16	11	32	89	49	33	118	61	40	186	73	23	258	79	15
7	„	5,3	26	18	33	72	49	40	98	60	40	243	84	27	—	—	—
8	„	5,3	31	19	30	121	59	32	169	72	10	223	73	3	—	—	—
9	„	5	48	7	7	118	19	8	215	34	9	312	45	8	381	46	1
10	„	5	45	7	8	138	26	10	187	33	8	259	45	10	307	46	1,6
11[5])	„	5	64	33	27	142	52	18	316	66	9	503	76	8	—	—	—
12	„	4,5	116	0	0	164	1,5	1	—	—	—						
13	„	4,1	48	0	0	120	0,5	1	173	0,5	0	—	—	—			
14	„	4,1	42	0	0	156	1,5	1	228	1,5	0	—	—	—			
15	Al_2O_3	7	24	13	25	100	44	25	148	60	30	264	74	16	343	75	2
16	„	6	20	8	18	96	43	21	144	54	20	211	63	13	259	62	0
17	„	5	48	11	10	187	51	19	306	69	17	384	71	4	—	—	—
18	„	4,7	148	5	1,5	—	—	—									
19	„	4,5	71	2	1,2	—	—	—									
20	gealtert	—	95	23	9[6])	143	25	1	—	—	—						
21	„	—	48	19	14	144	25	2,5	239	31	3	—	—	—	—	—	—
22	„	—	411	54	6	—	—	—									

[1]) α = Spaltungsgrad. — [2]) k = Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante zwischen 2 Messungen für dek. Logarithmen und t in Stunden. Das leichte Ansteigen von k zwischen der 1. und 2. Messung ist darauf zurückzuführen, daß die anfangs noch hochmolekularen Spaltprodukte in geringem Maße bei der Phosphorwolframfällung mitgerissen werden, und infolgedessen der gemessene Spaltungsgrad zu niedrig wird. Aus dem gleichen Grunde sind auch bei Versuch 12, 13, 14, 18 und 19 die angegebenen Endspaltungsgrade unsicher (vgl. auch 4. Mitt., S. 193). — [3]) Versuch mit verdoppelter Kaolinmenge. — [4]) Versuch mit verdoppelter Alkoholmenge. — [5]) Versuch mit konz. Enzymlösung. — [6]) Infolge gegenüber den vorigen Versuchen geänderter Enzymkonzentration sind bei Versuch 20—22 die errechneten Konstanten mit dem Faktor 0,75 multipliziert.

Diese Aufspaltung in 2 Komponenten erfolgt aber nicht im Sinne Pringsheims in eine Manno-biase und eine Polysaccharase, sondern beide Komponenten zeigen die gleiche Spezifität, d. h. es wird stets (mit Ausnahme von Versuch 4) bis über 80 Proc. hydrolysiert, und zwar zum größten Teil monomolekular für eine 100-proc. Spaltung, nicht, wie es für eine nur bis zum Disaccharid spaltende Polysaccharase zu erwarten wäre, monomolekular für eine 50-proc. Spaltung. Bei der auffallenden Konstanz der Reaktionskonstanten während der ersten 100—150 Stunden, zum Teil weit über 50 Proc. Spaltung hinaus, kann auch eine nur teilweise Anreicherung einer Polysaccharase weitgehend ausgeschlossen werden.



b) Beim Übergang zu niedrigerem p_H geht die Aktivität zunächst langsam zurück, um unterhalb p_H 5,3 plötzlich sehr steil abzufallen. Bei p_H 5 beträgt sie nur noch $^1/_{10}$ der Wirksamkeit von p_H 8 und ist bereits bei p_H 4,5 und darunter praktisch nicht mehr meßbar.

Um festzustellen, ob dieses Verhalten speziell durch die Verwendung von Kaolin bedingt ist, wurde in einigen Fällen auch Aluminiumoxyd[1]) als Adsorptionsmittel verwandt. Wie die entsprechenden Versuche (Tab. 1, Nr. 15—19, gestrichelte Kurve in der Figur) zeigen, verhält es sich, abgesehen davon, daß die unter a) beschriebene selektive Adsorption oberhalb p_H 5 etwas stärker ist, grundsätzlich genau

[1]) Durch Glühen von käuflichem $Al(OH)_3$ erhalten.

so, insbesondere ist nahezu in dem gleichen p_H-Bereich unterhalb p_H 5 eine ähnlich scharfe Adsorptionsgrenze ausgeprägt, wie beim Kaolin. In diesem Bereich liegt also kein spezieller Kaolineffekt vor, sondern eine allgemeine Adsorption an amphoteren Oberflächen wahrscheinlich infolge Erreichung des isoelektrischen Punktes.

2. *Die zeitliche Schwächung des Enzyms.* Da sich infolge der relativ schwachen Enzymwirkungen sehr lange Versuchsdauern (bis zu 3 Wochen) ergeben, konnte eine Schädigung des Enzyms kaum vermieden werden, und es blieben die Spaltungsversuche (Nr. 4 und besonders Nr. 9 und 10 bei p_H 5) häufig vorzeitig stehen, oder wurden zumindest während des letzten Versuchteils stark verzögert. Diese Erscheinungen können leicht das Vorliegen einer Polysaccharase vortäuschen und wurden daher gesondert untersucht. Ihre Erklärung durch zeitliche Schwächung des Enzyms ergibt sich eindeutig aus folgenden Punkten:

a) Bei den Versuchen oberhalb p_H 5 aus dem schon erwähnten monomolekularen Verlauf für eine 100-proc. Spaltung und den erreichten hohen Spaltungsgraden. Auch die Konstanz der Reaktionskonstanten während jeweils 100—150 Stunden, unabhängig vom erreichten Spaltungsgrad, deutet auf eine zeitliche Schädigung des Enzyms hin.

b) Bei p_H 5 verläuft jedoch die Reaktion so langsam, daß sie schon bei 50-proc. Spaltung stehen bleibt. Abgesehen davon, daß auch in diesen Fällen die Reaktion monomolekular für eine 100-proc. Spaltung verläuft, ist es hier, wie schon in der 4. Mitteilung beschrieben, gelungen, durch vorsichtiges Eindampfen der Enzymlösung (Versuch 11) die Aktivität so zu steigern, daß innerhalb der üblichen Beständigkeitsdauer des Enzyms wieder Spaltung bis zu 76 Proc. eintritt. Das frühzeitige Stehenbleiben ist also tatsächlich nur auf die zu lange Versuchsdauer zurückzuführen.

c) Schließlich wurde bei sämtlichen um 50 Proc. Spaltung stehen gebliebenen Versuchen die Reaktionsprodukte auf unlösliches Phenylhydrazon verarbeitet, wobei in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen in allen 4 Fällen (Nr. 5, 9, 10 und 22) ausschließlich Mannose-phenylhydrazon gefunden wurde. Auch die Ausbeuteverhältnisse waren befriedigend und führten stets zu etwa 70—90 Proc. der Menge,

die nach der statistischen Berechnung von W. Kuhn[1]) für einen vollkommen gleichartigen Zerfall sämtlicher Mannanbindungen zu erwarten ist. Da also ein wesentlicher Anteil des Reduktionsvermögens durch Mannose bedingt ist, kann das Auftreten eines über die statistisch zu erwartende Menge erheblichen Überschusses an Manno-biose als ausgeschlossen gelten.

Die zeitliche Abnahme der Enzymaktivität erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in deutlich ausgeprägten Stufen: So verläuft die Reaktion in allen Fällen zunächst 100—150 Stunden streng monomolekular, um dann ziemlich schnell auf etwa $^1/_4$ der ursprünglichen Aktivität ($k = 1—2.10^{-4}$) abzusinken, welcher Wert z. T. während mehrerer Messungen konstant bleibt (Versuch 2, 4, 9 und 10) und erst nach 3—400 Stunden auf 0 absinkt. Bei p_H 5 fällt die erste Stufe fort, und die Aktivität bleibt in beiden Fällen 300 Stunden konstant. Die einfachste Deutung ist wiederum eine Aufteilung in zwei Komponenten gleicher Spezifität, von denen die erste unter den Versuchsbedingungen eine Lebensdauer von 100—150 Stunden und die zweite eine solche von 3—400 Stunden besitzt. Bei der scharfen Adsorptionsgrenze um p_H 5 würde dann die erste Komponente primär adsorbiert. Das bisherige Material reicht für eine eindeutige Klärung in diesem Sinne noch nicht aus, doch mußte diese Untersuchung infolge der Zeitverhältnisse leider vorzeitig abgebrochen werden.

3. *Alterungsversuche.* Die Abtrennung der Manno-biase von der Polysaccharase kann man nach Pringsheim auch durch Alterung der Enzymlösung vornehmen, wobei die Manno-biase nach etwa 6-monatigem Stehen bei Raumtemperatur vorzeitig zerstört wird. Bei Wiederholung dieser Versuche mit einem 6 Monate altem Enzym (Versuch 20—22) blieben in guter Übereinstimmung mit der 4. Mitteilung die Reaktionen zwar ebenfalls vorzeitig stehen, doch konnte auch hier durch Nachweis der theoretisch erwarteten Menge Mannose-phenylhydrazon gezeigt werden, daß dieses durch überlange Versuchsdauer bedingt war und keine wesentliche Anreicherung einer Polysaccharase oder gar völlige Enzymtrennung stattgefunden haben kann.

Zusammenfassend ergibt sich also, wie erwartet, im wesentlichen das gleiche Bild bei Verwendung von Salep-

[1]) B. **63**, 1503 (1930), Gleichung 2 für $n = 1$. Danach ist für den Spaltungsgrad α der zu Mannose abgebaute Anteil des Mannans $= \alpha^2$.

und Steinnußmannan als Substrat, und es lassen sich auch bei eingehenderer Untersuchung keinerlei Anhaltspunkte für eine auch nur teilweise Aufteilung des Enzyms im Sinne Pringsheim erkennen. Zusammen mit den in der 4. Mitteilung beschriebenen Löslichkeitseigenschaften des Mannobiosephenylhydrazons[1]) muß also die Möglichkeit einer derartigen Aufteilung unter den von Pringsheim angegebenen Bedingungen auch weiterhin abgelehnt werden. Dagegen scheint auf Grund unserer Versuchsergebnisse eine Trennung in mehrere Komponenten gleicher Spezifität vorzuliegen, die auf Grund ihrer verschiedenen Lebensdauer unter Umständen das Vorliegen einer Polysaccharase vortäuschen können.

Der *Münchner Universitätsgesellschaft* sind wir für Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

Versuche.

Die Versuchsführung lehnte sich in allen Punkten, insbesondere die Darstellung und Konzentrierung der Enzymlösungen, die Ausführung der Adsorption und die anschließende Umpufferung, sowie die Bestimmung des Spaltungsgrades eng an die Angaben der letzten Mitteilung an, so daß hier im wesentlichen nur die Versuchsdaten angegeben sind:

1. *Die Darstellung des Salep-mannans* geschah nach der früher[2]) beschriebenen Methode, doch wurde, um Störungen durch die meist verhornte Oberfläche zu vermeiden, das Mannan nach der Darstellung in alkoholfeuchtem Zustand aufgehoben und so direkt zu den Versuchen verwandt. Die Entfernung des Alkohols geschah nach dem Auflösen in Wasser durch Eindampfen i. V. auf das halbe Volumen.

2. *Versuchsführung.* Bei den Adsorptionsversuchen wurden jeweils 150 ccm Enzymlösung mit 50 ccm Pufferlösung, 100 ccm 50-proc. Alkohol (bzw. 150 ccm 67-proc. Alkohol bei Versuch 6) und einer Aufschlemmung von 1 g Kaolin (bzw. 2 g Kaolin bei Versuch 5) oder Aluminiumoxyd in etwa 20 ccm Wasser versetzt und $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Anschließend wurde, wie beschrieben, umgepuffert, konzentriert und mit der Lösung von 1 g Mannan auf 300 ccm aufgefüllt. Sämtliche Versuche wurden unter Toluol bei 37° stehen gelassen.

Bei Versuch 11 wurden 500 ccm Enzymlösung in entsprechender Weise mit Kaolin behandelt, auf 60 ccm eingeengt und mit der Lösung von $^1/_3$ g Mannan auf 100 ccm aufgefüllt, so daß die Enzymkonzentration gegenüber den anderen Versuchen auf das 10-fache gesteigert war.

[1]) 4. Mitt., S. 178. [2]) 3. Mitt., S. 231.

Bei den Alterungsversuchen wurden 200 ccm Enzymlösung mit der Lösung von 1 g Mannan auf 300 ccm aufgefüllt. Zum besseren Vergleich sind infolgedessen in Tab. 1 die aus dem Spaltungsverlauf errechneten *k*-Werte um den Faktor 0,75 reduziert.

3. *Zur Aufarbeitung auf Mannose-phenylhydrazon* wurden die restlichen Lösungen von Versuch 4, 22, sowie die vereinigten Lösungen von Versuch 9 und 10 mehrmals i. V. nahezu zur Trockne gedampft und mit Alkohol die Enzymsubstanz und evtl. nicht umgesetztes Mannan gefällt. Nach Entfernung des Alkohols i. V. wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit dem $1^1/_2$-fachen der für völligen Zerfall des Mannans erforderlichen Menge einer Phenylhydrazin-Eisessiglösung, unter Zusatz von etwas Natriumacetat, versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei 0° war die Fällung beendet. Das Rohprodukt schmolz um 190°, nach Umkrystallisation aus Pyridin-Alkohol bei 197°. Der Mischschmelzpunkt mit Mannose-phenylhydrazon ergab keine Depression:

N-Bestimmung (Versuch 4, 9+10, 22).

3,572, 3,513, 3,336 mg Subst.: 0,333 (24°, 721 mm), 0,337 (25°, 721 mm), 0,321 (25°, 722 mm) ccm N_2.

$C_{12}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,16, 10,42, 10,29
$C_{18}H_{28}O_{10}N_2$ Ber. N 6,48.

Die Ausbeuteverhältnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben:

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Mannan in mg	Spaltungsgrad in %	Ausbeute in mg	
			Ber.	Gef.
4	667	60	400	350
9 + 10	850	45	285	205
22	430	53	200	160

(Abgeschlossen am 23. Februar 1940.)

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.]

Abspaltungsreaktionen und ihr sterischer Verlauf;

von *Walter Hückel*, *Werner Tappe* und *Günter Legutke*[1])

(Eingelaufen am 8. Februar 1940).

Inhaltsangabe.

	Seite
1. Chemismus von Abspaltungsreaktionen	191
2. Menthene	193
3. Die Racemisierung des Δ_3-Menthens	197
4. Die Abspaltung mittels Alkoholat	201
5. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Anilin und Chinolin	205
6. Tschugaeffs Xanthogenatverfahren	206
7. Der sterische Verlauf von Abspaltungsreaktionen	208
Beschreibung der Versuche.	
1. *trans*-Δ_3-Menthen	217
2. d-Neomenthol und d-Neomenthylamin	224
3. α-Dekalole und Oktaline	227
4. β-Dekalole und Oktaline	228
5. Borneol	230

1. Chemismus von Abspaltungsreaktionen.

Das Studium der Waldenschen Umkehrung, eines Teilproblems der Substitution am gesättigten vierwertigen Kohlenstoffatom, führt, wenn man den Gegenstand erschöpfend behandeln will, zwangsläufig zu der Beschäftigung mit Abspaltungsreaktionen. Denn eine Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom verläuft in den seltensten Fällen glatt; fast immer ist sie von einer Abspaltungsreaktion begleitet. Deshalb liegt es nahe, nach inneren Zusammenhängen zwischen Substitutions- und Abspaltungsreaktionen zu suchen. So haben die englischen Forscher E. D. Hughes und Ch. K. Ingold mit ihrer Schule im Anschluß an ihre Unter-

[1]) Inaug.-Dissertation Günter Legutke in der Naturwiss. Fakultät der Universität Breslau 1939.

suchungen über Substitutionsreaktionen mit dem Studium der Abspaltungsreaktionen begonnen[1]). Sie haben auch zwei Schemata aufgestellt, nach denen die Abspaltungsreaktionen verlaufen können.

1. Erster Fall: Es tritt Ionisierung ein; das Kation, das ein Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett enthält, spaltet ein Proton ab, wodurch eine ungesättigte Verbindung entsteht:

$$\begin{aligned} H{-}CR_2{-}CR_2{-}Y &\longrightarrow H{-}CR_2{-}\overset{+}{C}R_2 + Y^- \\ H{-}CR_2{-}\overset{+}{C}R_2 &\longrightarrow H^+ + CR_2{=}CR_2 \end{aligned} \qquad \text{E 1}^2)$$

2. Zweiter Fall: Ein Anion nähert sich dem bei der Abspaltung verloren gehenden Wasserstoffatom und reißt es als Proton an sich, während sich gleichzeitig vom Nachbaratom ein Substituent als Anion loslöst:

$$X^- + H{-}CR_2{-}CR_2{-}Y \longrightarrow XH + CR_2{=}CR_2 + Y^-. \qquad \text{E 2}^3)$$

Der erste Fall stellt eine Verknüpfung mit dem Typus S1 der Substitutionsreaktionen, bei dem die erste Stufe in der gleichen Ionisierung besteht, her. Dieser Zusammenhang ist bereits beim Studium der Umsetzung der Amine mit salpetriger Säure hervorgehoben worden[4]).

Während die englischen Forscher sich bisher im wesentlichen bemüht haben, für eine Reihe von Halogeniden den beim Fall 1 statthabenden Verlauf der Reaktion nach 1. Ordnung durch kinetische Untersuchungen sicher zu stellen, und Fall 2 von ihnen bisher nur für die erschöpfende Methylierung erörtert worden ist, soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag zu der Frage liefern, inwieweit bei den bekannten Verfahren, eine Doppelbindung in das Molekül zu legen, der eine oder der andere Reaktionstypus vorliegt. Den Ausgangspunkt für dieses jetzt klar umrissene Programm bildeten zunächst lediglich die Beobachtungen über

[1]) Vgl. Anmerkung S. 191.

[2]) E. D. Hughes, Ch. K. Ingold, A. D. Scott, Soc. **1937**, 1273.

[3]) W. Hanhart u. Ch. K. Ingold, Soc. **1927**, 997. E = elimination reaction.

[4]) W. Hückel, A. 533, 38 (1937).

die wechselnden Drehwerte der aus l-Menthol-toluolsulfonsäureester unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Menthene, deren Untersuchung auch den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit bildet. Eine Veröffentlichung war ursprünglich erst dann in Aussicht genommen, wenn ein vollständiges Bild über sämtliche möglichen Menthene mit endocyclischer Doppelbindung — Δ_1-, *trans*-Δ_2, *cis*-Δ_2, Δ_3-Menthen — gewonnen worden war; daneben sollten auch noch Abspaltungsreaktionen an anderen Verbindungen zur Sicherung der gewonnenen Vorstellungen herangezogen werden. Da die Zeitumstände die Fortführung der Arbeiten auf der beabsichtigten breiten Grundlage für längere Zeit unmöglich erscheinen lassen, soll wenigstens das auf Grund der bisherigen Versuche sich bietende, immerhin schon ziemlich vollständige Bild gezeichnet werden.

2. Menthene.

So viel auch schon über die Menthene gearbeitet worden ist, so ist doch die Einheitlichkeit der erhaltenen Präparate kaum in einem Falle sichergestellt. Am ehesten dürfte dies noch für das aktive Δ_1-Menthen (Carvomenthen) gelten, das G. Vavon[1]) durch Hydrierung von aktivem Limonen gewonnen hat; es könnte, wenn das Limonen zum geringen Teil racemisiert gewesen war, etwas inaktives Δ_1-Menthen, außerdem vielleicht noch Spuren von Limonen und Menthan, enthalten haben. Das aus α-Terpinen mit Natrium dargestellte Δ_2-Menthen[2]) dürfte ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form gewesen sein. Durch Abpaltungsreaktionen erhaltene Menthene, die fast durchweg als Δ_3-Menthen angesprochen worden sind, sind als einheitlich in keinem Falle erwiesen. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Einheitlichkeit dürfte bei dem kürzlich von J. Read und J. A. Hendry[3]) durch erschöpfende Methylierung von

[1]) C. r. **152**, 1675 (1911); Bl. (4) **15**, 282 (1914); vgl. J. v. Braun u. G. Werner, B. **62**, 1057 (1929).

[2]) M. T. Bogert, T. Hasselström u. R. Firmenich, C. **1931**, II, 3205; aus β-Phellandren + Ni + H_2. Schering-Kahlbaum A.-G. E. P. 341997; C. **1931**, I, 2937.

[3]) B. **71**, 2549 (1938).

l-Menthylamin erhaltenen Menthen $\alpha_D + 107{,}3^0$ bestehen, das die Autoren für *trans*-Δ_2-Menthen halten; es hat nämlich dieselbe Drehung wie ein von W. Hückel und W. Tappe[1]) aus l-Menthol-toluolsulfonsäure-ester mit Alkoholat erhaltenes Menthen. Für das aus d-Neo-Menthylamin durch erschöpfende Methylierung erhaltene Menthen, $\alpha_D + 91{,}8^0$, das die Autoren als Δ_3-Menthen ansprechen[2]), kann die Einheitlichkeit nicht als erwiesen gelten.

Als reines aktives Δ_3-Menthen gilt im Schrifttum das nach dem Xanthogenatverfahren von L. Tschugaeff aus l-Menthol hergestellte Menthen, für das von den verschiedenen Forschern — L. Tschugaeff[3]), O. Wallach[4]) und I. M. Mc. Alpine[5]) — ein wenig verschiedene, zwischen $+94$—97^0 liegende Drehwerte angegeben werden. Die Vorstellung, daß es einheitlich sei, hat sich aus zwei Gründen festgesetzt: Einmal ist es der hohe Drehwert, aus dem die Abwesenheit von inaktivem Menthen gefolgert wurde; dann lag das Vorurteil vor, daß eine Abspaltungsreaktion stets zum wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom hin erfolgen müsse, also die bekannte Regel von Markownikoff über die Anlagerung von Säuren an Doppelbindungen auch in der Umkehrung bei Abspaltungsreaktionen allgemeine Geltung beanspruche. Ein Beweis dafür, daß das Tschugaeffsche Menthen reines Δ_3-Menthen ist, ist auf chemischem Wege nicht erbracht; so ist beispielsweise niemals ein oxydativer Abbau durchgeführt worden. Lediglich hat O. Wallach[4]) den Beweis, daß Δ_3-Menthen in größerer Menge zugegen sein muß, dadurch erbracht, daß er das aus dem Tschugaeffschen Kohlenwasserstoff erhältliche Nitrosochlorid in Δ_3-Menthenon-5 überführte.

In einer eingehenden Untersuchung über die Ramanspektren der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Menthene hat R. Gachard[6]) mit Hilfe des Ramanspektrums

---

[1]) W. Hückel u. W. Tappe, A. **537**, 117 (1939).
[2]) a. a. O. S. 2552.
[3]) B. **32**, 3335 (1899).
[4]) A. **397**, 213 (1913).
[5]) Soc. **1932**, 543.
[6]) Bull. Inst. Pin. (2) **1933**, 42—48, 67—72, 79—87, 97—102; C. **1933**, II, 3269.

nachgewiesen, daß das Tschugaeffsche Menthen nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Δ_2- und Δ_3-Menthen ist; es bleibt dahingestellt, in welchem Mengenverhältnis beide Kohlenwasserstoffe vorliegen. Auch alle anderen Menthene, die er untersuchte, erwiesen sich als Gemische von strukturisomeren Menthenen.

Zur quantitativen Analyse von Menthengemischen ist die Aufnahme von Ramanspektren zur Zeit noch nicht brauchbar. Es wurden nun zwei chemische Verfahren aufgefunden, die die mengenmäßige Feststellung von Δ_2- und Δ_3-Menthen nebeneinander bis auf wenige Procente genau gestatten. Das eine beruht auf der raschen Racemisierung des Δ_3-Menthens durch eine alkoholische Lösung von Toluolsulfonsäure in Alkohol, die das aktive *trans*-Δ_2-Menthen dagegen auch bei vielstündigem Kochen in seiner Drehung kaum verändert. Die Drehung, die bei längerer Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Toluolsulfonsäure bestehen bleibt, rührt also vom *trans*-Δ_2-Menthen her; der Gehalt an diesem Menthen kann, wenn seine Drehung in reinem Zustande bekannt ist, leicht berechnet werden, ohne Rücksicht darauf, ob das gleichzeitig anwesende Δ_3-Menthen vor Beginn des Versuches optisch rein, oder teilweise oder ganz racemisiert war. Da das oben erwähnte Menthen $\alpha_D = +107^0$ seine Drehung bei der genannten Behandlung kaum ändert, kann es als reines *trans*-Δ_2-Menthen angesehen und die Drehung $\alpha_D + 107^0$ in die Rechnung eingesetzt werden.

Der Beweis für die Struktur des $+107^0$ drehenden Menthens wird im Versuchsteil gegeben werden (S. 222). Durch Oxydation wird über Menthenoxyd und Menthandiol hinweg eine einbasische Lactonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ erhalten, die nur aus einem Δ_2-Menthen, niemals aus einem Δ_3-Menthen entstehen kann. Die erwartete Methyl-isopropyl-adipinsäure konnte bisher noch nicht gefaßt werden.

Das zweite Verfahren, das auch bei inaktiven Menthenen anwendbar ist, beruht auf der größeren Geschwindigkeit der Oxydation von Δ_3-Menthen durch Benzopersäure[1]). In den

[1]) Vgl. H. Meerwein, J. pr. (2) **113**, 9 (1926).

Fällen, wo beide Verfahren zur Analyse benutzt wurden, führten sie zu übereinstimmenden Ergebnissen. So wurde festgestellt, daß die nach verschiedenen Verfahren hergestellten Menthene folgende Anteile an *trans*-Δ_2-Menthen enthalten:

Menthen aus	α_D	Proc.
l-Menthol-toluolsulfonsäure-ester mit Natriumäthylat	+ 107°	100
l-Menthylchlorid ($\alpha_D - 43°$) mit Natriumäthylat. . .	102° [1])	100 [1])
l-Menthol-toluolsulfonsäure-ester + Alkohol + $CaCO_3$	78°	32
„ „ „ + „ ohne $CaCO_3$	35°	32
l-Menthylchlorid + d-Neomenthylchlorid ($\alpha_D - 25°$) mit Anilin.	17,7°	18
l-Menthylchlorid + d-Neomenthylchlorid ($\alpha_D - 26°$) mit Chinolin	39,4°	15
d-Neomenthylamin mit salpetriger Säure	53°	20
l-Menthylxanthogenat	94°	28
d-Neomenthylxanthogenat	87°	80

Bei den aus dem Gemisch von l-Menthylchlorid (~ 70 Proc.) und d-Neomenthylchlorid (~ 30 Proc.) erhaltenen Menthenen ist zu berücksichtigen, daß das Menthen überwiegend aus dem d-Neomenthylchlorid entstanden ist.

Berechnet man für das in den verschiedenen Menthengemischen enthaltene Δ_3-Menthen den Drehwert, so findet man als den höchsten Wert $\alpha_D + 88°$ für das im Tschugaéffschen Menthen enthaltene Δ_3-Menthen. Dieser Wert ist etwas niedriger als der von Read und Hendry angegebene Wert für das Menthen aus d-Neomenthyltrimethylammonium-hydroxyd. Nimmt man — was nicht bewiesen ist — an, daß bei der Bildung des Δ_3-Menthens nach Tschugaeff keine Racemisierung eintritt, so würde der von Read und Hendry erhaltene Kohlenwasserstoff unter der gleichen Voraussetzung noch rund 20 Proc. *trans*-Δ_2-Menthen enthalten haben.

[1]) Der etwas hinter dem Drehwert des reinen Δ_2-Menthens zurückbleibende Drehwert darf hier nicht als Beweis für die Gegenwart von Δ_3-Menthen angesehen werden, da der größte Teil des Menthylchlorids bei der Reaktion unverändert geblieben und bei den geringen erhaltenen Mengen Menthen eine Reinigung bis zum letzten nicht durchführbar war.

Das *trans*-Δ_2-Menthen siedet etwas niedriger als das Δ_3-Menthen; die ersten Fraktionen sorgfältig destillierter Menthengemische haben stets einen etwas höheren Drehwert als die späteren. Der Unterschied im Siedepunkt ist auch zu erwarten. Δ_1-Methylcyclohexen siedet bei 110°, Δ_2- bei 102,5°, Δ_3- bei 103—104°, im Δ_3-Menthen steht die Isopropylgruppe ebenso an der Doppelbindung wie im Δ_1-Methylcyclohexen die Methylgruppe.

Auffallend ist das nahe Beieinanderliegen der Drehwerte von *trans*-Δ_2-Menthen (107°) und Δ_2-Methylcyclohexen [106°[1])], sowie von Δ_3-Menthen (+88°) und Δ_3-Methylcyclohexen (80,4°). Der Eintritt der Isopropylgruppe in *trans*-Stellung zum Methyl macht also für die Drehung fast nichts oder nur wenig aus. Dagegen dreht das Δ_1-Menthen mit +96° doch merklich höher als das Δ_3-Methylcyclohexen; hier macht also die Isopropylgruppe unmittelbar an der Doppelbindung etwas aus.

3. Die Racemisierung des Δ_3-Menthens.

Die Racemisierung des Δ_3-Menthens durch Toluolsulfonsäure in Alkohol kann man sich am einfachsten so vorstellen, daß die Toluolsulfonsäure, von der trotz weitgehender Veresterung mit dem Alkohol immer noch etwas vorhanden ist, sich an die Doppelbindung des Δ_3-Menthens anlagert, und zwar in der Weise, daß der Ester des tertiären Menthanols-4 entsteht. Dieser Ester ist, gleichgültig, ob er sich vom *cis*- oder *trans*-Menthanol-4 ableitet, optisch inaktiv, weil symmetrisch gebaut; spaltet sich aus ihm die Toluolsulfonsäure wieder ab, so muß ein inaktives Δ_3-Menthen — möglicherweise auch das $\Delta_{4,8}$- oder durch Bindungsverschiebung infolge nochmaliger Anlagerung und Abspaltung das $\Delta_{8,9}$-Menthen — resultieren. Das *trans*-Δ_2-Menthen racemisiert sich nicht oder nur sehr langsam, weil sich bei der Anlagerung von Säuren kein tertiärer Ester bilden kann; der Unterschied im Anlagerungsvermögen von Säuren ist beim Δ_2- und Δ_3-Menthen derselbe wie beim Äthylen und Isobuten.

Diese Erklärung des Racemisierungsvorgangs, die ganz der bekannten Erklärung für die Verschiebung von Doppel-

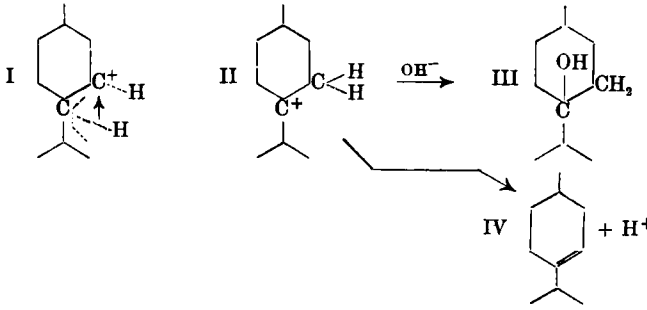
[1]) M. Mousseron u. R. Granger, Bl. (5) 5, 1619 (1938).

bindungen in saurem Medium entspricht, kann aber nicht erschöpfend sein. Denn sie erklärt nicht, wie die erhebliche Racemisierung des Δ_3-Menthens bei der Umsetzung mit Alkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat zustande kommt; die Annahme, daß die abgespaltene Toluolsulfonsäure racemisierend wirkt, ehe sie durch das Calciumcarbonat abgefangen wird, kann freilich nicht widerlegt, aber auch nicht bewiesen werden. Ganz sicher spricht aber die Tatsache, daß bei der Umsetzung von d-Neomenthylamin mit Nitrit in verdünnter essigsaurer Lösung ein ziemlich weitgehend racemisiertes Δ_3-Menthen entsteht, dafür, daß eine Racemisierung auch noch auf einem anderen Wege als dem der Wiederanlagerung und Abspaltung von Säure zustande kommen kann. Denn es ist ausgeschlossen, daß sich die Essigsäure in verdünnter Lösung an die Doppelbindung des gebildeten Menthens anlagert und wieder abspaltet. Bei der Umsetzung des Hydrochlorids des Amins mit salpetriger Säure ist das entstandene Δ_3-Menthen zwar etwas stärker racemisiert als bei der Umsetzung des Acetats, was auf eine racemisierende Wirkung des Chlorwasserstoffs schließen läßt, aber der Unterschied ist lange nicht so groß, wie er bei dem ganz gewaltigen Unterschied im Anlagerungsvermögen von Chlorwasserstoff und Essigsäure sein müßte, wenn alles racemisierte Δ_3-Menthen auf dem Wege der Anlagerung und Wiederabspaltung von Säure gebildet worden wäre. Deshalb bleibt nichts anderes übrig, als den Vorgang der Racemisierung in die Zwischenstufe des Neomenthyl-ions zu verlegen. Wie er sich dort abspielt, darüber gibt die Bildung des *tertiären Menthanols-4* bei der Umsetzung des d-Neomenthylamins mit salpetriger Säure Auskunft.

Die Entstehung von tert. Menthanol-4 ist zunächst deswegen bemerkenswert, weil bisher bei der Umsetzung von zahlreichen Aminen, die die Aminogruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom tragen, noch niemals eine einfache Wanderung des Substituenten beobachtet worden ist[1]); sie ist von den Forschern, welche die gleiche Reaktion durchgeführt

[1]) Über gelegentlich eintretende Umlagerungen des Kohlenstoffgerüstes vgl. A. **533**, 14 (1937).

haben, übersehen worden[1]). Die Bildung von Menthanol-4 ist nur so zu verstehen, daß das nach Ablösung des Stickstoffs hinterbleibende d-Neomenthyl-ion sich unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in tert.-4-Menthylion umwandelt, an das sich dann Hydroxyl-ion bzw. Acetat-ion (in essigsaurer Lösung) oder Wasser anlagert[2]). Diese Art der Umwandlung des Ions, die sonst nicht in Erscheinung tritt, kann hier deswegen zur Geltung gelangen, weil eine Substitution in 3-*cis*-Stellung zum Isopropyl aus sterischen Gründen sehr erschwert ist, und das Ion Zeit findet sich umzulagern, ehe eine Substitution in 3-Stellung in nennenswertem Umfange stattgefunden hat. Das Wasserstoffatom wandert dabei mit den zwei Bindungselektronen von C_4 nach C_3, so daß in C_4 ein Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett entsteht.



Dieses Ion (II) kann nun entweder unter Aufnahme von Hydroxylion den tertiären Alkohol (III) geben, oder aber unter Abspaltung eines Protons ungesättigten Kohlenwasserstoff (IV). Letzterer muß, da er aus einem symmetrisch gebauten Ion hervorgeht, inaktiv sein.

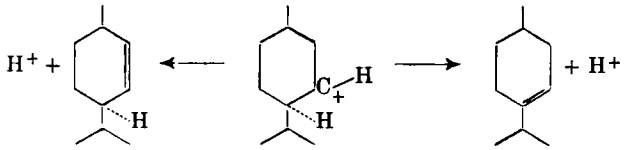
Die zur Erklärung der anomalen Reaktion des Neomenthylamins gemachte Annahme der Wanderung des Wasserstoffs mit zwei Elektronen, also als Anion, bedarf noch einer besonderen Begründung. Das wandernde Wasserstoffatom befindet sich an einem tertiären Kohlenstoffatom. Es ist bekannt, daß die Kohlenstoff-Halogenbindung bei

[1]) O. Wallach, A. **300**, 278 (1898); Read u. Robertson, Soc. **1926**, 2209.

[2]) Vgl. A. **533**, 39 (1937).

tertiären Halogeniden Neigung zur Ionisierung zeigt, die Bindungselektronen also größere Neigung haben, ein tertiäres Kohlenstoffatom zu verlassen als ein primäres oder sekundäres. So wird auch die C–H-Bindung am tertiären C leichter im Sinne C–H reagieren als am primären oder sekundären C. Überdies stehen hier die Bindungselektronen unter der anziehenden Wirkung des benachbarten C_3^+ im Neomenthylion.

Die Art der Racemisierung, wie sie hier geschildert worden ist, kann auch bei der Umsetzung von l-Menthyl-p-toluolsulfonat mit Alkohol statthaben. Es bildet sich unter der ionisierenden Wirkung des Alkohols l-Menthyl-ion; dieses spaltet größtenteils als solches ein Proton von C_4 und C_2 ab und geht in aktives Δ_3-Menthen oder Δ_2-Menthen über.



Daneben findet entweder im l-Menthyl-ion selbst oder wahrscheinlicher im d-Neomenthyl-ion, das aus ihm infolge „Umklappens der Substituenten" an C_3 entsteht, wo deren räumliche Lage infolge des fehlenden vierten Substituenten instabil geworden ist, eine Wanderung des H an C_4 von C_4 nach C_3 statt, die mit Racemisierung des Ions verbunden ist. Eine Analogie mit der Umsetzung des Menthylamins mit salpetriger Säure ist hier deswegen nicht vorhanden, weil unter den bei dieser Umsetzung herrschenden Bedingungen das Menthyl-ion auf der durch Austritt des Stickstoffs frei gemachten Seite, die sterisch nicht wie beim Neomenthyl-ion behindert ist, so rasch unter Bildung von l-Menthol reagiert, daß keine Zeit zur Bildung von Menthen bleibt.

Der hier geschilderte Reaktionsverlauf rechnet mit einer Ionisierung in der ersten Stufe der Reaktion. Diese Ionisierung ist nun sicher kein spontaner monomolekularer Zerfall des Mentholtoluolsulfonats oder Menthylchlorids, sondern erfolgt unter Mitwirkung des Lösungsmittels. Dieses kann nachträglich seinerseits noch mit dem Ion reagieren, also der Alkohol unter Ätherbildung; dies hat aber mit der

Entstehung ungesättigten Kohlenwasserstoffs nichts mehr zu tun und ist gesondert davon zu behandeln (Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung V).

Um die Abspaltungsreaktion ganz zu verstehen, bedarf es noch einer näheren Kenntnis dieses Ionisierungsvorgangs. Mangels experimenteller Grundlagen ist man hier auf Hypothesen angewiesen. Bei Alkohol als Lösungsmittel wird man mit der Annahme, daß sich sein Angriff zunächst gegen das Chlor richtet, kaum fehlgehen, etwa nach folgendem Schema[1]):

$$R{-}Cl + HOC_2H_5 \longrightarrow R{-}\ddot{Cl}:H{-}O{-}C_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{solvatisiertes } Cl^-}{R^+ : \ddot{Cl} : HOC_2H_5}$$

Wieso in Anilin und Chinolin als Lösungsmittel Abspaltung stattfindet, wird weiter unten erörtert werden.

4. Die Abspaltung mittels Alkoholat.

Der Verlauf der Abspaltungsreaktionen über ein Ion, wie er hier angenommen worden ist, ist bei einer Reihe sekundärer und auch tertiärer Halogenide durch kinetische Messungen erwiesen worden[2]), so daß er ohne Bedenken auch bei der Zersetzung der Ester des Menthols mit starken Säuren in Alkohol als ionisierendem Mittel angenommen werden kann. Die Einwirkung von Alkoholat kann, da sie eine Abspaltung in anderer Richtung bewirkt, nicht auf dem gleichen Wege erfolgen. Die ionisierende Wirkung des Alkohols und die darauf gegründeten Folgereaktionen treten hier ganz zurück hinter der besonderen Reaktionsweise des Alkoholats. Daß Alkoholat anders wirkt als andere abspaltende Mittel, ist auch sonst bekannt. So gibt das Bornylchlorid mit Alkaliamylat fast reines Bornylen, während mit anderen Mitteln, z. B. Anilin, fast immer Camphen entsteht. Der Borneol-toluolsulfonsäure-ester liefert beim Kochen mit Alkohol und Calciumcarbonat Camphen neben Camphenhydrat-äthyläther[3]); mit Alkoholat bildet sich wenig Camphen

[1]) Mit diesem Schema soll nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß nur *ein* Lösungsmittelmolekül bei der Ionisierung mitwirkt; es können auch mehrere sein.

[2]) E. D. Hughes, Ch. K. Ingold u. Mitarbeiter a. a. O.

[3]) Vgl. die Arbeit: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V.

bzw. Bornylen[1]), es tritt vielmehr hauptsächlich eine Spaltung in Borneol ein — offensichtlich wird hier die O–S-Bindung gesprengt, ehe es zur Abspaltungsreaktion kommt[2]). Schon Meerwein[3]) erkannte, worauf es ankommt, um die Reaktionsweise des Alkoholats möglichst allein zur Geltung zu bringen: Die ionisierende Wirkung des Alkohols muß möglichst klein gehalten werden, was durch Verminderung des Wassergehalts, Erhöhung der Alkalikonzentration und Wahl eines genügend hochmolekularen Alkohols erreicht werden kann. Denn sobald das Bornyl-ion gebildet wird, lagert es sich — möglicherweise über das Isobornyl-ion hinweg — überwiegend in Camphenyl-ion um, das dann unter Verlust eines Protons in Camphen übergeht. Insofern sieht das Bild etwas anders aus, als Meerwein es zeichnet, weil durch die Annahme einer direkten Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus dem Ion die Annahme einer Zwischenbildung von Isobornylchlorid und Camphenhydrochlorid, die nach Meerwein durch Ionisierung aus dem Bornylchlorid hervorgehen, entfällt.

Die Verwendung von Alkoholat bedingt, wie gerade das Beispiel des Bornylchlorids zeigt, einen grundsätzlich anderen Reaktionsweg als alle diejenigen abspaltenden Mittel, die über ein Ion als Zwischenstufe führen. Beim Mentholtoluolsulfonat und Menthylchlorid greift es das Molekül an derselben Stelle an wie die erschöpfende Methylierung des l-Menthylamins; es erzwingt eine Abspaltung nach C_2. Wenn sich bisher auch mit einer einzigen Ausnahme[4]) bei anderen

---

[1]) Ob Camphen oder Bornylen entsteht, oder ob beide Kohlenwasserstoffe nebeneinander gebildet werden, wurde, da die Arbeit infolge der Zeitumstände abgebrochen werden mußte, nicht untersucht. Da Meerwein die Abspaltungsreaktion mit Alkoholat am Bornylchlorid eingehend untersucht hat, kommt der Untersuchung am Toluolsulfonsäure-ester in dieser Richtung keine besondere Bedeutung mehr zu.

[2]) Zur Erklärung vgl. weiter unten S. 230 dieser Arbeit, sowie die Arbeit: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V.

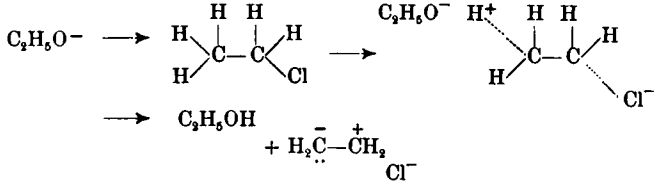
[3]) H. Meerwein u. J. Joussen, B. 55, 2532 (1922).

[4]) Beim *trans*-α-Dekalol II und *trans*-α-Dekalylamin II führen die beiden verschiedenen Reaktionen auch zum gleichen Ergebnis; es entsteht *trans*-$\Delta_{1,2}$-Octalin. Vgl. die Zusammenstellung S. 209.

Stoffen keine weitere Parallele zwischen diesen zwei äußerlich zunächst doch recht verschiedenartig aussehenden Reaktionen ziehen läßt, so wird man dennoch versucht sein, für beide einen ähnlichen Verlauf, also nach dem Schema E 2, anzunehmen.

Für die Einwirkung von Natrium-alkoholat auf Menthylchlorid ergibt sich dann folgendes Bild:

Das Alkoholat-ion nähert sich dem *trans*-ständigen Wasserstoff in der CH_2-Gruppe; in dem Maße, wie es sich nähert und die C–H-Bindung polarisiert, entfernt sich das Chlor. Das Alkoholat-ion verbindet sich mit dem Proton; gleichzeitig löst sich das Chlor als Ion ab. Es entsteht eine polare Form des Δ_2-Menthens, die durch Elektronenverschiebung in den Grundzustand mit der Doppelbindung übergeht. Das Schema dieses Vorgangs sei der Einfachheit halber am Beispiel des Äthylchlorids formuliert:



Die Annahme, daß das Alkoholat-ion reagiert, bedürfte wohl kaum einer besonderen Stütze; zum Überfluß gibt es eine solche in der Beobachtung, daß in nichtionisierenden Lösungsmitteln der Menthyl-toluolsulfonsäure-ester nicht reagiert[1]).

Die Annahme, daß das *trans*-ständige Wasserstoffatom angegriffen wird, findet ihre Begründung in der elektrostatischen Abstoßung, die zwischen dem Alkoholat-ion und dem negativen Ende des Dipols der C–Cl-Bindung eintreten würde, wenn sich das Alkoholat-ion von der Seite her nähern würde, auf der das Chlor steht. Sie vermag es auch zu erklären, weshalb eine Abspaltung zum Δ_3-Menthen unterbleibt. Der an C_4 stehende Wasserstoff befindet sich in *cis*-Stellung zum Chlor an C_3, ist also durch dessen elektro-

[1]) A. **537**, 127 (1939).

statische Feldwirkung vor dem Angriff eines negativen Ions geschützt.

Günstig für den Angriff des Alkoholat-ions auf den *trans*-ständigen Wasserstoff an C_2 wirkt sich ferner aus, daß diese Stellung durch das Methyl an C_1 nicht abgeschirmt ist. Im Isomenthol wäre dies der Fall; ob der sterische Einfluß des Methyls ausreicht, um den Angriff des Alkoholations an dem *trans*-ständigen Wasserstoff zugunsten anderer Reaktionen hintanzuhalten, könnte sich aus dem Verhalten des Isomenthylchlorids oder des Isomenthol-toluolsulfonats gegenüber Natriumalkoholat ergeben. Bisher konnte ein solcher Versuch noch nicht zur Ausführung gelangen.

Die am Beispiel des l-Menthylchlorids durchgeführte Überlegung macht die Abspaltung aus der *trans*-Stellung heraus verständlich, die früher, als man für den sterischen Verlauf der Abspaltungsreaktionen das Prinzip der innermolekularen Reaktion benachbarter Gruppen für maßgebend hielt, unmöglich erschien. Auf den sterischen Verlauf von Abspaltungsreaktionen wird weiter unten im Zusammenhang eingegangen werden.

Beim l-Menthylchlorid und l-Menthyl-toluolsulfonat ist in Anbetracht der räumlichen Verhältnisse im Molekül der einsinnige Verlauf der Abspaltungsreaktion mit Natriumalkoholat durchaus verständlich. Es zeigt sich aber auch in anderen, modellmäßig keineswegs so klar liegenden Fällen, daß die Abspaltung mittels Alkoholat bei verschiedenen möglichen Richtungen eine dieser Richtungen ausschließlich bevorzugt. So geben die p-Toluolsulfonsäure-ester des *trans*-β-Dekalols I, Schmelzp. 53° und des *trans*-β-Dekalols II, Schmelzp. 75°, beide bei der Behandlung mit Alkoholat ausschließlich *trans*-Δ_2-Octalin, wie durch Oxydation bewiesen werden konnte; die Reinheit des erhaltenen Octalins kommt ferner in dessen hohem Schmelzp. $-14°$ zum Ausdruck. Nach allen anderen Verfahren waren bisher aus den beiden Dekalolen wie den Dekalylaminen nur Gemische von *trans*-Δ_1- und Δ_2-Octalin erhalten worden[1]), deren höchster beobachteter

[1]) A. **533**, 17 (1937); **537**, 131 (1939).

Schmelzpunkt bei -20° lag[1]). Da bei beiden Diastereomeren die Richtung der Abspaltung dieselbe ist, kann hier nicht eine elektrostatische Feldwirkung des Säure-restes das Alkoholat-ion gelenkt haben. Es wäre möglich, daß eine gewöhnliche sterische Hinderung durch den benachbarten Ring die Annäherung des Alkoholat-ions an die 1-Stellung in beiden Isomeren erschwert, so daß der Angriff in der unbehinderten 3-Stellung erfolgt. Zur sicheren Beurteilung solcher feineren Einflüsse auf die Richtung der Abspaltung durch Alkoholat ist das Beobachtungsmaterial noch nicht umfangreich genug.

Neben der Abspaltung geht bei der Behandlung der Toluolsulfonsäure-ester mit Alkoholat noch eine Bildung von Äther und dem betreffenden Alkohol einher; beim Borneoltoluolsulfonsäure-ester[2]) ist letztere sogar die bevorzugte Reaktion. Diese Reaktionen sind in der Arbeit „Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung III und V" im Zusammenhang behandelt; hier können sie außer Betracht bleiben.

5. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Anilin und Chinolin.

Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Anilin und Chinolin liegt bisher so wenig Vergleichsmaterial vor, daß man wegen ihres Verlaufs auf Vermutungen angewiesen ist. Bei der Abspaltung mittels Anilin dürfte es sich wohl so gut wie sicher um eine Stufenreaktion nach dem Schema E 1 handeln. Für ein Ion als Zwischenstufe spricht beim Menthylchlorid bzw. Neomenthylchlorid, daß der aus Δ_3-Menthen bestehende Anteil des Menthens racemisiert ist[3]), beim Bornyl- bzw. Isobornylchlorid die Bildung weitgehend racemisierten Camphens. Die Bildung des Ions könnte man sich

[1]) A. **451**, 149 (1926); B. **58**, 1459 (1925) war das mit Kaliumbisulfat erhaltene *trans*-Octalin vom Schmelzp. -24° irrtümlicherweise noch für einheitlich gehalten worden.

[2]) Aus *d-Bornylchlorid* entsteht mit alkoholischem Alkali ziemlich reines Bornylen (Schmelzp. 102°) nebst etwas Camphen und teilweise racemisiertem Äther: Kondakow, Journ. Russ. physikal. Ges. **42**, 338 (1910).

[3]) Eine Racemisierung des Menthens kann freilich auch nachträglich durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff zustande kommen.

ähnlich, wie es oben bei der Ionisierung durch Alkohol skizziert ist, vorstellen:

$$R|—Cl + H|—NHC_6H_5 .$$

Beim Chinolin ist eine Ionisierung nach diesem Schema nicht möglich. Deswegen kann man berechtigte Zweifel haben, ob in Chinolin aus Menthyl- und Neomenthylchlorid das Menthen im selben Verhältnis gebildet wird wie beim Anilin, obwohl der Gehalt an Δ_2-Menthen fast derselbe ist. Es ist sehr gut möglich, daß der Unterschied in der Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus beiden Isomeren größer ist als beim Anilin, da das l-Menthylchlorid in besserer Ausbeute erhalten bleibt. Überdies ist die Racemisierung geringer als beim Anilin[1]). Daher erscheint es möglich, daß Chinolin nach dem Schema E 2 ein Proton an sich reißt, ähnlich wie das Alkoholat.

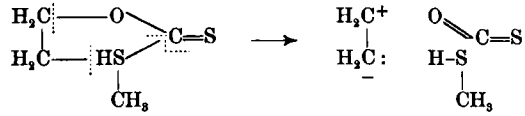
6. Tschugaeffs Xanthogenatverfahren.

Tschugaeffs Xanthogenatreaktion ist als eine Abspaltungsreaktion bekannt, bei der saure Mittel vollkommen vermieden sind; es ist infolgedessen bei ihr keine nachträgliche Verschiebung der Doppelbindung zu befürchten. Da die Xanthogensäure-ester sich von einer schwachen Säure herleiten, muß ihre Neigung zur Ionisierung recht gering sein. Zwar erscheint eine Ionisierung nicht völlig ausgeschlossen, doch tritt sie zweifellos in den Hintergrund, wenn andere Reaktionsmöglichkeiten gegeben sind. Deshalb ist zu erwarten, daß hier von vornherein das Reaktionsschema E 2 in erster Linie in Frage kommen wird.

Obwohl das Reaktionsschema das gleiche ist wie beim Alkoholat, sind dennoch die Ergebnisse verschieden; in einigen Fällen ist sogar die Richtung, in der die Abspaltung erfolgt, geradeswegs entgegengesetzt. So gibt das Menthol nach Tschugaeff ein Gemisch von rund 70 Proc. Δ_3- und 30 Proc. Δ_2-Menthen, während mit Alkoholat ausschließlich Δ_2-Menthen gebildet wird. Ohne zunächst hierfür eine Erklärung zu suchen, sei das Schema E 2 für eine Abspaltung

[1]) S. 196.

nach Tschugaeff am Beispiel des Äthylalkohols unter Berücksichtigung der Beteiligung der Bindungselektronen formuliert.



Die Gruppe CH_3S spielt hier dieselbe Rolle wie das Alkoholat-ion. Sie reißt ein Proton von dem der Alkoholgruppe benachbarten C-Atom los, für dessen Bindung das Schwefelatom 2 Bindungselektronen mitbringt, die es durch eine polare Spaltung der Bindung an das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs gewonnen hat; *es reagiert also eigentlich die negative Gruppe* CH_3S^-. Die für die Bildung des Kohlenoxysulfids erforderlichen Bindungselektronen werden aus der polaren Spaltung der C–O-Bindung bezogen. Es bleibt, wie bei der Alkoholatabspaltung, eine polare Form des Olefins, die dann genau so wie dort durch Elektronenverschiebung in den Grundzustand mit der Doppelbindung übergeht.

Inwieweit neben dem Schema E 2 für die thermische Zersetzung der Xanthogensäure-ester das Schema E 1 mit einer Ionisierung in Frage kommen kann, ist nicht einfach zu entscheiden. Jedenfalls kann es sich dann um keinen Ionisierungsvorgang unter Mitwirkung des Lösungsmittels handeln, wie er oben für die Halogenide formuliert worden ist, weil die Zersetzung nicht in einem ionisierenden Lösungsmittel vorgenommen wird. Dennoch scheint unter Umständen irgendwie das sauerstofftragende Kohlenstoffatom den Charakter eines positiven Ions mit einem Sextett am Kohlenstoff annehmen zu können, wobei der Zerfall des Xanthogensäure-esters von einer Spaltung der Bindung C–O seinen Ausgang nimmt. Denn es kommen, wenn auch in untergeordnetem Umfange, bei der Tschugaeffschen Reaktion dieselben Umlagerungen vor, die sich auch bei der Abspaltung mit sauren Mitteln, bei der ein Kohlenstoffkation als Zwischenstufe auftritt, vollziehen. Allerdings sind bisher solche Umlagerungen bei der Tschugaeffschen Reaktion

nur bei dem höchst labilen Gerüst der Pinakolinalkohole beobachtet worden.

Tschugaeff[1]) selbst hat zwar bei der Umsetzung des Borneols kein Camphen gefunden. Neben dem normalen Abspaltungsprodukt *Bornylen* hat er in geringer Menge einen durch Permanganat nicht oxydierbaren Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt des *Tricyclens* erhalten, der sicherlich zum größten Teil aus Tricyclen bestand. Aber ganz rein kann er nicht gewesen sein, da er optisch aktiv war ($\alpha_D = 8{,}64$) und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung gab. Da die Drehungsrichtung der des Bornylens entgegengesetzt war, kommt Bornylen als Verunreinigung nicht in Frage; dagegen ist die Gegenwart von etwas Camphen, dessen Drehsinn der gefundenen Drehung entspricht, nicht völlig ausgeschlossen, obwohl Tschugaeff keine aus dem Camphen hervorgehenden Oxydationsprodukte gefaßt hat; aus dem Drehwert würde sich eine Beimengung von etwas weniger als 10 Proc. Camphen berechnen, und da das Tricyclen selbst nur einen geringen Bruchteil des insgesamt entstandenen Kohlenwasserstoffs ausmacht, wäre es nicht verwunderlich, wenn etwaige Oxydationsprodukte des Camphens trotz eifrigen Suchens danach nicht gefunden worden wären.

Mit Sicherheit ist eine Umlagerung bei der Tschugaeffschen Reaktion am Beispiel des α-Fenchols bekannt geworden. Neben dem Hauptprodukt *Cyclofenchen* entsteht auch α-Fenchen, sonst das Reaktionsprodukt einer Wagnerschen Umlagerung[2]). Aus diesem Grunde erscheint auch die oben gemachte Annahme der Entstehung von etwas Camphen nicht unwahrscheinlich.

7. Der sterische Verlauf von Abspaltungsreaktionen.

Die in der Mentholreihe gemachten Erfahrungen reichen naturgemäß nicht aus, um weitergehende Schlüsse über den sterischen Verlauf von Abspaltungsreaktionen zu ziehen. Es liegen aber bei anderen Verbindungen teils schon Beobachtungen vor, teils sind solche im Zusammenhang mit den hier behandelten Fragen neu gemacht worden, so daß sich schon ein ziemlich abgerundetes Bild gewinnen läßt. Die hierfür wichtigen Versuchsergebnisse seien vorausgeschickt, wobei die nach dem Typus E 1 und E 2 verlaufenden Abspaltungsreaktionen unter sich zusammengestellt sind.

[1]) A. **388**, 288 (1912).
[2]) Quist, A. **417**, 285, 307 (1918).

Typus E 1.

Abspaltung durch Erhitzen in Alkohol als ionisierendem Lösungsmittel unter Neutralisation der entstehenden Säure mit Carbonat.

l-Menthyl-(II)-chlorid l-Menthyl-(II)-toluolsulfonat	Δ_3-(~ 70 Proc.) + Δ_2-(~ 30 Proc.)-Menthen
trans-α-Dekalol-(I)-(49)-toluolsulfonat	$\Delta_{1,9}$-(~ 75 Proc.) + *trans*-$\Delta_{1,2}$-(~ 25 Proc.)-Octalin
cis-α-Dekalol-(I)-(93)-toluolsulfonat	$\Delta_{1,9}$-(~ 75 Proc.) + *cis*-$\Delta_{1,2}$-(~ 25 Proc.)-Octalin
trans-β-Dekalol-(I)-(53)-toluolsulfonat *trans*-β-Dekalol-(II)-(75)-toluolsulfonat	*trans*-Δ_2-(~ 80 Proc.) + *trans*-Δ_1-(~ 20 Proc.)-Octalin[1]

Umsetzung der Amine mit salpetriger Säure[2].

l-Menthyl-(II)-amin	kein Kohlenwasserstoff
d-Neomenthyl-(I)-amin	Δ_3-(~ 70 Proc.) + Δ_2-(~ 30 Proc.)-Menthen
trans-α-Dekalyl-(I)-amin	$\Delta_{1,9}$-(~ 50 Proc.) + *trans*-$\Delta_{1,2}$-(~ 50 Proc.)-Octalin
trans-α-Dekalyl-(II)-amin	kein Kohlenwasserstoff
cis-α-Dekalyl-(I)-amin	kein Kohlenwasserstoff
cis-α-Dekalyl-(II)-amin	*cis*-$\Delta_{1,2}$-(~ 90 Proc.) + $\Delta_{1,2}$-(~ 10 Proc.)-Octalin
trans-β-Dekalyl-(I)-amin	*trans*-Δ_2-(~ 70 Proc.) + *trans*-Δ_1-(~ 30 Proc.)-Octalin
trans-β-Dekalyl-(II)-amin	kein Kohlenwasserstoff
cis-β-Dekalyl-(I)-amin	*cis*-Δ_2-(~ 75 Proc.) + *cis*-Δ_1-(~ 25 Proc.)-Octalin
cis-β-Dekalyl-(II)-amin	kein Kohlenwasserstoff
cis-α-Hydrindanyl-(I)-amin *cis*-α-Hydrindanyl-(II)-amin	$\Delta_{1,6}$- + $\Delta_{1,2}$-Hexahydroinden

Typus E 2.

Abspaltung mit Natriumalkoholat.

l-Menthyl-(II)-chlorid l-Menthyl-(II)-p-toluolsulfonat	Δ_2-Menthen (100 Proc.)
trans-α-Dekalol-(I)-toluolsulfonat	*trans*-$\Delta_{1,2}$-Octalin (90 Proc.), $\Delta_{1,9}$ (10 Proc.)

[1] W. Hückel u. W. Tappe, A. **537**, 131 (1939).

[2] Vgl. dazu W. Hückel, Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung I, A. **533**, 15, 18, 22 (1937).

Typus E 2 (Fortsetzung).

trans - α - Dekalol - (II) - toluolsulfonat	*trans* - $\Delta_{1,2}$ - Octalin (100 Proc.)
cis-α-Dekalol-(I)-toluolsulfonat	$\Delta_{1,9}$ - Octalin (100 Proc.)
cis-α-Dekalol-(II)-toluolsulfonat	nicht untersucht
trans - β - Dekalol - (I) - toluolsulfonat *trans* - β - Dekalol - (II) - toluolsulfonat	*trans* - Δ_2 - Octalin (100 Proc.)

Erschöpfende Methylierung.

l - Menthyl - (II) - amin	Δ_2 - Menthen (100 Proc.)
d - Neomenthyl - (I) - amin	Δ_3- (80 Proc.) + Δ_8- (20 Proc.) - Menthen
trans - α - Dekalylamin - (II)	*trans* - $\Delta_{1,2}$ - Octalin (100 Proc.) [1]

Tschugaeffs Xanthogenatreaktion.

l - Menthol - (II)	Δ_3- (~ 70 Proc.) + Δ_2- (~ 30 Proc.)-Menthen
d - Neomenthol - (I)	Δ_2- (~ 80 Proc.) + Δ_3- (~ 20 Proc.)-Menthen
trans - α - Dekalol - (I)	*trans* - $\Delta_{1,2}$- (~ 80 Proc.) + $\Delta_{1,9}$- (~ 20 Proc.) - Octalin [2])
trans - α - Dekalol - (II)	$\Delta_{1,9}$- (~ 80 Proc.) + *trans* - $\Delta_{1,2}$- (~ 20 Proc.) - Octalin
cis - α - Dekalol - (I)	*cis*-$\Delta_{1,2}$- (~ 90 Proc.) + $\Delta_{1,9}$-(~ 10 Proc.)-Octalin [2])
cis - α - Dekalol - (II)	nicht untersucht
trans - β - Dekalol - (II)	*trans*-Δ_2- (~ 80 Proc.) + Δ_1- (~ 20 Proc.)-Octalin [2])

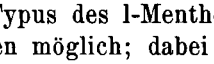
Alle diejenigen Abspaltungen, die über Ionen verlaufen, geben, wenn die Möglichkeit zur Bildung verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegeben ist, ein Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe; in kaum einem Falle entsteht ein auch nur einigermaßen einheitliches Reaktionsprodukt. Auch beim Tschugaeffschen Verfahren überwiegt nur selten einer der beiden Kohlenwasserstoffe sehr. Dagegen ist bei der Abspaltung mit Alkoholat, wie bei der erschöpfenden Methylierung meistens eine sehr starke Bevorzugung *eines* Kohlenwasserstoffs festzustellen. Daß nicht

[1]) W. Hückel u. A. Gercke, A. **502**, 139, 149 (1933).
[2]) W. Hückel u. H. Naab, A. **502**, 139, 141—147 (1933).

immer ausschließlich nur der eine Kohlenwasserstoff entsteht, ist deswegen nicht verwunderlich, weil die sterischen Verhältnisse nicht immer die ausgesprochene Bevorzugung einer Angriffsrichtung erwarten lassen, wie sie beispielsweise beim l-Menthol vorhanden sind, wie oben ausführlich begründet worden ist. Da das Tschugaeffsche Verfahren gewissermaßen die Mitte zwischen den beiden anderen Gruppen von Reaktionen hält, könnte man geneigt sein anzunehmen, daß bei ihm beide Reaktionswege E 1 und E 2 nebeneinander zurückgelegt werden; dagegen spricht aber sehr die oben erwähnte ganz geringfügige Bildung von Camphen aus Borneol — in allen Fällen, wo ein Bornyl-ion als Zwischenstufe anzunehmen ist, entsteht viel Camphen —, und die oben erwähnte theoretische Überlegung, daß Xanthogensäure-ester als Ester einer schwachen Säure nicht zur Ionisierung neigen. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat daher die Annahme, daß beim Tschugaeffschen Verfahren im wesentlichen das oben gezeichnete Schema des Typus E 2 gilt, aber im Gegensatz zur Einwirkung von Alkoholat die Angriffsrichtung gegen ein bestimmtes Proton nicht so eindeutig vorgezeichnet ist wie dort.

Die Bevorzugung *einer* Richtung beim Angriff des Alkoholat-ions beruht auf der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem elektronegativen Säurerest und dem Alkoholation. Im Xanthogenat ist der Säurerest viel weniger ausgesprochen elektronegativ als im Chlorid und Toluolsulfonat; der als Ion sich loslösende Rest CH_3S^- ist zunächst gar kein Ion. Überdies hängen der Säurerest —O—C=S und der Rest CH_3S zusammen; eine elektrostatische Abstoßung wie zwischen Cl oder —O—SO_2R und RO^- kommt also gar nicht in Frage. Wegen der chemischen Bindung zwischen dem sich loslösenden Säurerest und der protonabspaltend wirkenden Gruppe CH_3S ist weiter eine Reaktion mit *trans*-ständigem Wasserstoff nicht oder nur schwierig (vgl. unten) möglich; im Gegenteil, es muß hier *cis-ständiger Wasserstoff* mit CH_3S^- reagieren. Damit findet der sterisch entgegengesetzte Verlauf der Abspaltung mit Alkoholat und durch den Xanthogensäure-ester bei cyclischen Verbindungen

seine Erklärung. Die Tschugaeffsche Reaktion ist eine Reaktion, bei der das *Prinzip der Abspaltung räumlich benachbarter Gruppen* gilt, das man früher allgemeingültig für alle Abspaltungsreaktionen gehalten und deshalb irrtümlicherweise zu Konfigurationsbestimmungen herangezogen hat[1]). Es hat hier deshalb Geltung, weil die sich abspaltende Gruppe und die abspaltend wirkende Gruppe in chemischer Bindung miteinander stehen, und zwar nur über ein einziges Kohlenstoffatom hinweg miteinander zusammenhängen. Dazu kommt, daß Ablösung und abspaltende Wirkung nicht stufenweise nacheinander erfolgen (wenn man von der oben erörterten Möglichkeit einer Ionisierung nach Typus E 1, die nur ausnahmsweise in Betracht zu ziehen ist, absieht), sondern sich gleichzeitig vollziehen.

Bei der Abspaltung *cis*-ständigen Wasserstoffs ist für Verbindungen vom Typus des l-Menthols(II) die Abspaltung nach zwei Richtungen möglich; dabei läßt sich von vornherein nicht angeben, welche dieser beiden Richtungen bevorzugt sein wird, weil die  um die O—C-Bindung herumschwingen kann. Die Erfahrung zeigt, daß die Abspaltung überwiegend den tertiären Wasserstoff erfaßt. Das *cis*-α-Dekalol I, das nur *trans*-ständigen tertiären Wasserstoff in C_1 besitzt, spaltet fast ausschließlich sekundären Wasserstoff an C_2 ab. Wenn in geringem Umfange die Abspaltung hier nach C_9 geht, so ist das wohl darauf zurückzuführen, daß das bicyclische System des *cis*-Dekalins sehr beweglich ist und infolgedessen das *trans*-ständige Wasserstoffatom sich der veresterten OH-Gruppe in C_1 ziemlich stark zu nähern vermag[2]).

Ganz genau so liegen die Verhältnisse beim Neomenthol, das keinen *cis*-ständigen Wasserstoff in C_4 enthält und daher bei der thermischen Zersetzung seines Xanthogenats ganz überwiegend *trans*-Δ_2-Menthen bildet.

Im Neomenthylchlorid befindet sich dem Angriff des Alkoholats ausgesetzter *trans*-ständiger Wasserstoff an C_4

[1]) O. Wallach, A. **300**, 278 (1898), F. W. Semmler, B. **34**, 708 (1901) u. a.

[2]) A. **533**, 137 (1937).

wie C_2. Zunächst läßt sich daher nicht voraussagen, nach welcher Richtung die Abspaltung gehen wird. Stellt man den Einfluß des Methyls an C_1 in Rechnung, welches den *trans*-ständigen Wasserstoff zu C_2 abschirmt, so wird man eine Bevorzugung der Abspaltung nach C_3 erwarten dürfen. Der Versuch ergibt, daß, der Erwartung entsprechend, zu etwa 75 Proc. Δ_3-Menthen gebildet wird, das nur sehr wenig racemisiert ist.

Mit dem Toluolsulfonat des Neomenthols konnte ein entsprechender Versuch nicht gemacht werden, weil die Herstellung ausreichender Menge dieses Esters zu große Schwierigkeiten bereitete.

Betrachtet man den sterischen Verlauf der Abspaltung bei den *Toluolsulfonsäureestern der α-Dekalole*, so findet man beim *trans-α*-Dekalol II, Schmelzp. 63°, das im Bau dem l-Menthol entspricht, quantitativ Abspaltung von C_1 nach C_2, da in C_9 kein *trans*-ständiger Wasserstoff vorhanden ist. Das *trans-α-Dekalol I*, Schmelzp. 49°, spaltet überwiegend, aber nicht ausschließlich, ebenfalls nach C_2 ab. Das Ergebnis ist weniger überraschend, als es auf den ersten Blick scheint, denn es befindet sich hier sowohl in C_2 wie in C_9 *trans*-ständiger Wasserstoff. Von diesen beiden Wasserstoffatomen ist das in C_9 durch den Ringansatz in C_{10} stark abgeschirmt — die starke Abschirmung eines in 9 befindlichen Substituenten im *trans*-Dekalin geht unter anderem auch aus dem kryoskopischen Verhalten des *trans*-9-Dekalols Schmelzp. 54° hervor —; daher ist die Abspaltung nach C_9 gegenüber der nach C_2 stark benachteiligt.

Im *cis-α-Dekalol I*, Schmelzp. 93, das ebenfalls in C_2 wie C_9 *trans*-ständigen Wasserstoff enthält, steht in C_{10} auf derselben Seite Wasserstoff; eine sterische Hinderung in C_9 ist hier also nicht vorhanden, und es zeigt sich, daß nun ausschließlich der tertiäre Wasserstoff in C_9, nicht der sekundäre in C_2 angegriffen wird.

Die bei bicyclischen Terpenen beobachtete Bildung eines Dreirings bei der Tschugaeffschen Reaktion erklärt

sich leicht aus den räumlichen Verhältnissen; die Kette O—C(=S)—S—CH_3 ist lang genug, um zum übernächsten C-Atom hinüber zu greifen. Allerdings muß dafür der Weg frei sein. Ungehindert kann bei den bicyclischen Terpenen nur eine in *endo*-Stellung befindliche O—C(=S)—S—CH_3-Kette zu dem *endo*-ständigen Wasserstoffatom hinüberschwingen, da in der *exo*-Stellung die Brücke eine Bewegung nach der gegenüberliegenden *exo*-Stellung vollständig unterbindet. Die von Tschugaeff beobachtete Entstehung von Tricyclen aus Borneol ist daher nur verständlich, wenn man in Übereinstimmung mit Vavon[1]) und Asahina[2]) dem Borneol die *endo*-Konfiguration zuerteilt; Isoborneol, das daraufhin nicht untersucht ist, dürfte kein Tricyclen geben. Da das α-Fenchol, Schmelzp. 47°, viel Cyclofenchen gibt, ist in ihm auf Grund dieses Befundes ebenfalls die *endo*-Stellung für das Hydroxyl anzunehmen[3]).

Das Prinzip der innermolekularen Reaktion räumlich benachbarter Gruppen ist also bei der Tschugaeffschen Reaktion endlich einmal anwendbar; hier herrscht die *cis*-Abspaltung vor. Die früher[4]) irrtümlich als Beispiele für die *cis*-Abspaltungen herangezogenen besonders leicht erfolgenden Abspaltungsreaktionen, wie sie sich beispielsweise beim Neomenthol und seinen Derivaten vollziehen[5]), sind keine *cis*-Abspaltungen und keine kontinuierlichen Vorgänge, sondern Stufenreaktionen vom Typus E 1. Die Leichtigkeit ihres Eintritts ist durch die Fähigkeit des Säurerestes zur Ionisierung bedingt, die dieser durch den abdrängenden Einfluß des *cis*-ständigen Alkyls erlangt[6]).

---

[1]) Bl. (4) **39**, 925 (1926).

[2]) Y. Asahina, M. Ishidate u. T. Sano, B. **69**, 343 (1936).

[3]) Vgl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 2. Aufl. I, 263 (1934).

[4]) Vgl. Anm. 2, S. 212.

[5]) Vgl. dazu das umfangreiche, von G. Vavon gesammelte Versuchsmaterial: Vavon u. Barbier, Bl. (4) **49**, 567 (1931).

[6]) A. **477**, 157 (1930).

Es ist nicht notwendig anzunehmen, daß vorher eine Isomerisierung des sekundären Esters zum tertiären Ester erfolgt[1]); die Abspaltung des Protons geschieht in zweiter Stufe aus dem sekundären Ion. Allerdings kann sich, wie gerade das Beispiel des Neomenthyl-ions lehrt, das sekundäre Ion unter Umständen zum tertiären Ion isomerisieren.

Die Richtung der Abspaltung des Protons aus einem sekundären Ion wird durch Einflüsse bestimmt, die vorläufig noch unbekannt sind. Legt sich die Doppelbindung nach dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom hinüber, so muß sich natürlich das vorher dort in *trans*-Stellung zum abgespaltenen Ion befindliche Wasserstoffatom als Proton loslösen; legt sie sich aber nach der anderen Seite, so bleibt es offen, ob von dem dort stehenden Wasserstoff einer CH_2-Gruppe das Proton aus der *trans*- oder aus der *cis*-Stellung herausgenommen wird. Deswegen darf man bei diesen über ein Ion verlaufenden Abspaltungsreaktionen vom Typus E 1 nicht schlechthin von einer *trans*-Abspaltung sprechen.

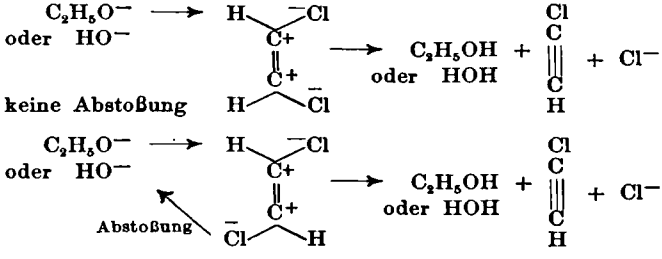
Die vielfach verbreitete Annahme, daß, wenn bei einer Abspaltung die Wahl zwischen tertiärem und sekundärem Wasserstoff besteht, stets der tertiäre Wasserstoff austritt, besteht zu Unrecht. Es wurde bereits erwähnt, daß ihre Entstehung hauptsächlich wohl so zu erklären ist, daß sie eine Umkehrung der Regel von Markownikow darstellt, wobei man stillschweigend das Prinzip der Michaelschen Additions- und Abspaltungsregel[2]) angewendet hat. Allerdings hat sie auch eine experimentelle Stütze. Bei Abspaltung mit sauren Mitteln entstehen tatsächlich fast durchweg diejenigen Kohlenwasserstoffe, bei denen die Doppelbindung nach dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom herübergeschlagen ist. Sie sind aber hier keineswegs immer die primären Reaktionsprodukte, sondern häufig nachträglich durch Umlagerung aus Kohlenwasserstoffen mit anderer Lage der Doppelbindung hervorgegangen. Ihre Bildung ist

[1]) A. **477**, 153 (1930).

[2]) A. Michael, J. pr. (2) **60**, 291 (1899); B. **34**, 4215 (1901).

dann nicht reaktionskinetisch begründet, sondern lediglich auf ihre größere thermodynamische Stabilität[1]) zurückzuführen.

Die durch Alkoholat bewirkte wahre *trans*-Abspaltung kann sich nicht nur bei cyclischen Verbindungen, sondern auch an einer Doppelbindung vollziehen, wobei sich dann eine dreifache Bindung bildet. Auf diese Weise erklärt es sich, daß das *cis*-1,2-Dichloräthylen mit alkoholischer Lauge etwa 20-mal so rasch Chlorwasserstoff abspaltet als die *trans*-Form[2]):



Die abstoßende Wirkung des elektronegativen Chlors auf das protonaffine Anion wird freilich nicht die einzige Ursache für die Erschwerung der Abspaltung *cis*-ständigen Wasserstoffs sein. Als zweiter, und sicher nicht unwesentlicher Faktor wird der Umstand zumal bei ungesättigten Verbindungen mitsprechen, daß der *cis*-ständige Wasserstoff der innermolekularen Feldwirkung des elektronegativen Chlors unterliegt und von diesem festgehalten wird, wodurch seine Ablösung als Proton erschwert ist. Beim *cis*-Dichloräthylen unterliegen die beiden Wasserstoffatome einer solchen innermolekularen Feldwirkung nicht.

Eine kurze Erwähnung bedarf noch der *sterische Verlauf der erschöpfenden Methylierung*, der, soweit das wenig

[1]) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith u. W. E. Vaughan, Am. Soc. 57, 876 (1935). Aus den Hydrierungswärmen der Butene und den spezifischen Wärmen ergibt sich, daß von den isomeren Butenen das Isobuten mit 14240 cal die kleinste freie Energie hat (cis-Buten, das dem Δ_2-Menthen entsprechen würde, hat 14860).

[2]) Chavanne, Bl. soc. chim. Belg. 26, 287 (1912).

umfangreiche Erfahrungsmaterial reicht, mit dem sterischen Verlauf der Abspaltung mittels Alkoholat übereinstimmt. Das Hydroxyl-ion der quartären Base greift also auch hier in *trans*-Stellung an, obwohl keine elektrostatische Abstoßung durch einen negativ geladenen Substituenten in *cis*-Stellung vorhanden ist. Dafür ist aber der *cis*-ständige Wasserstoff durch die raumerfüllende $N(CH_3)_3$-Gruppe, die in ihrer sterisch hindernden Wirkung der tert. Butylgruppe gleichkommt, sehr stark abgeschirmt; er wird deshalb entweder gar nicht oder nur sehr wenig von der Abspaltungsreaktion berührt.

Beschreibung der Versuche.

1. trans-Δ_2-Menthen (T.).

trans-Δ_2-Menthen wurde, wie früher [1]) beschrieben, aus dem p-Toluolsulfonsäure-ester des l-Menthols mit Natriumalkoholat dargestellt und sorgfältig i. V. in Stickstoffatmosphäre über Natrium fraktioniert. Insgesamt wurden 155 g Menthen verarbeitet, die bereits vom gleichzeitig gebildeten Menthyläther abdestilliert worden waren und unter 16 mm konstant bei 55,5° siedeten.

α_D der verschiedenen Fraktionen:

I. 28 g: + 106,17°; II. 120 g: + 106,75°; III. 7 g: + 105,75°.

II wurde noch 2-mal fraktioniert. Das erhaltene reinste Menthen hatte folgende Konstanten:

$d_4^{20,0}$ 0,81015, $n_D^{21,5}$ 1,44996, M_D 45,88 (ber. 45,71). α_D + 107,0°; $[\alpha]_D^0$ + 132,1°.

Zur Racemisierung des Δ_3-Menthens (T.) [2]).

Die Analyse eines Gemisches von Δ_2- und Δ_3-Menthen wurde zunächst so durchgeführt, daß das Menthen, in der gleichen Menge Alkohol gelöst, mit der halben Menge Toluolsulfonsäure 18 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Wie später gefunden wurde [2]), ist eine so lange Erhitzungsdauer nicht notwendig; Δ_3-Menthen ist schon nach 4 Stunden racemisiert, nach 2 Stunden allerdings noch nicht ganz vollständig. Es wurde ein nach Tschugaeff hergestelltes, etwa 70 Proc. Δ_3-Menthen enthaltendes Menthengemisch, α_D + 91,0°, untersucht:

α_D nach 2-stündigem Erhitzen + 30,9°,

α_D nach 4-stündigem Erhitzen + 28,1°;

---

[1]) W. Hückel u. W. Tappe, A. **537**, 126 (1939).

[2]) Eine größere Anzahl systematischer Versuche hat Fräulein Dr. Charlotte Kühn ausgeführt.

das + 28,1° drehende Menthen, abermals 4 Stunden erhitzt, drehte + 27,8°. Ein anderes, nach Tschugaeff hergestelltes Präparat, α_D + 93,3°, drehte nach 18-stündigem Erhitzen + 28,3°.

Bei Anwendung der doppelten Menge Toluolsulfonsäure wird auch das Δ_2-Menthen langsam racemisiert.

Das Δ_8-Menthen nach Tschugaeff autoxydiert sich an der Luft wesentlich rascher als das Δ_2-Menthen; die Autoxydationsprodukte besitzen einen an Carvomenthon erinnernden Geruch.

Analyse von Menthengemischen durch Benzopersäureoxydation (T.).

1. *trans*-Δ_2-Menthen α_D + 107,0°. 0,4200 g + 5 ccm ~ $^n/_{10}$-Benzopersäurelösung (entspr. 9,65 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat) auf 100 ccm Chloroform aufgefüllt.

Zeit (Minuten) . .	1	6	11	16	21	29	39	59	89
Verbrauch $^n/_{10}$-Benzopersäure	0,66	0,915	1,11	1,29	1,435	1,64	1,77	2,09	2,37
Oxydiertes Menthen (Proc.) .	21,5	30	37	42	47	54	58	69	78

2. *trans*-Δ_2-Menthen, nicht ganz rein, α_D + 104,75° (etwa 10 Proc. Δ_3-Menthen), 0,3282 g + 5 ccm $^n/_{10}$-Benzopersäure (entspr. 9,8 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat).

Zeit (Minuten) . .	1	6	11	21	31	51	71	91	130
Verbrauch $^n/_{10}$-Benzopersäure	0,835	1,32	1,40	1,52	1,575	1,83	2,06	2,28	2,31
Oxydiertes Menthen (Proc.) .	35	55	59	63	66	77	87	96	97

3. Menthen α_D + 78° aus dem p-Toluolsulfonsäure-ester des l-Menthols mit Alkohol bei Gegenwart von $CaCO_3$ (A. **537**, 125, und zwar S. 127, Nr. 3). 0,3348 g + 5 ccm ~ $^n/_{10}$-Benzopersäure entspr. 9,6 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat auf 100 ccm $CHCl_3$ aufgefüllt.

Zeit (Minuten)	1	6	11	21	31	51	71
Verbrauch ccm ber. auf $^n/_{10}$-Lösung	1,85	2,04	2,20	2,20	2,23	2,38	2 38
Oxydiertes Menthen (Proc.)	76	84	91	91	92	98	98

4. Menthen α_D + 35° aus dem Toluolsulfonsäure-ester des l-Menthols mit Alkohol ohne $CaCO_3$ (A. **537**, 124, und zwar S. 127, Nr. 5). 0,3546 g + 5 ccm ~ $^n/_{10}$-Benzopersäure entspr. 9,8 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat, auf 100 ccm Chloroform aufgefüllt.

Zeit (Minuten)	1	6	11	21	31	51	71
Verbrauch ccm ber. auf $^n/_{10}$-Lösung	1,66	2,03	2,10	(2,25)	2,21	2,32	2,35
Oxydiertes Menthen (Proc.)	65	79	82	(88)	87	90	91

5. Menthen α_D + 93,3° nach Tschugaeff 0,5450 g Menthen in Chloroform[1]), 25 ccm ~ $^n/_5$-Benzopersäure (5 ccm entspr. 17,90 ccm Thiosulfat) versetzt, auf 50 ccm aufgefüllt, je 5 ccm titriert.

Zeit (Minuten)	2	5	10	15
Oxydiertes Menthen (Proc.) . .	70	76	79	81

6. Menthen α_D + 28,3° nach Tschugaeff, racemisiert mit Toluolsulfonsäure (10 g) in Alkohol (20 ccm) während 18 Stunden[1]). 0,3178 g Menthen + 50 ccm ~ $^n/_{10}$-Benzopersäure (5 ccm entspr. 9,25 ccm Thiosulfat).

Zeit (Minuten)	2	10	15	20	50
Oxydiertes Menthen (Proc.) .	69	74	77	79	80

Die Menthene, in denen das Δ_3-Menthen vollkommen racemisiert ist, werden etwas langsamer oxydiert als die Ausgangsmenthene mit nicht oder nur schwach racemisiertem Menthen. Vielleicht ist die Ursache eine geringfügige Umwandlung des Δ_3-Menthens in $\Delta_{4,8}$- oder auch $\Delta_{8,9}$-Menthen; insbesondere letzteres könnte etwas langsamer oxydiert werden als das Δ_3-Menthen. Nach den Untersuchungen von R. Gachard[2]) über die Ramanspektren von Menthenen erscheint gerade die Gegenwart von $\Delta_{8,9}$-Menthen nicht unwahrscheinlich.

Ozonisierung von Menthenen (T).

Menthen $\alpha_D = +78°$. 3 Portionen von je 13,8 g Menthen wurden in 50 ccm reinem Eisessig suspendiert und bei 0° ozonisiert, bis kein Brom mehr entfärbt wurde, was ungefähr 5—6 Stunden erforderte. Dann wurde 3 Stunden gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, mit Krystallsoda alkalisch gemacht, mit Wasser verdünnt, nochmals 2 Stunden erwärmt und 3-mal ausgeäthert. In den so erhaltenen neutralen Anteilen konnte mit Semicarbazid kein Aldehyd oder Keton nachgewiesen werden. Die von neutralen Stoffen befreite wäßrige Lösung wurde 3 mal ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen von der Essigsäure i. V. befreit, der Rückstand mit 20 g Semicarbazidhydrochlorid und 25 g Natriumacetat in 50 ccm Wasser versetzt. Es fiel

[1]) Das Tschugaeffsche Menthen hat Herr Dr. Karl Heinz Seemann untersucht.

[2]) a. a. O. S. 69 u. 71.

das Semicarbazon der „Oxymenthylsäure“ aus. Erhalten wurden:

I. 6,5 g reinstes Semicarbazon, Schmelzp. 153°.
II. 3,7 g etwas weniger reines Semicarbazon, Schmelzp. 153°,
III. 0,9 g Semicarbazon, Schmelzp. 163°,
IV. 1,8 g aus Mutterlaugen, Schmelzp. 155—160°.
12,9 g

I. 4,367 mg Subst.: 8,706 mg CO_2, 3,037 mg H_2O. — 8,253 mg Subst.: 1,230 ccm N_2 (22°, 746 mm).

$C_{11}H_{21}O_3N_3$	Ber.	C 54,28	H 8,70	N 17,28
	Gef.	„ 54,37	„ 7,78	„ 16,93.

Drehung der reinsten Fraktion: 0,1172 g in 5 ccm 10-proc. Sodalösung im 2 dm-Rohr $\alpha = +0{,}2°$, daraus $[\alpha_D] + 4{,}26°$ bei 20°. Fraktion III und IV sind im wesentlichen inaktives Semicarbazon. Nicht mit Semicarbazid in Reaktion getreten waren etwa 10 g Säuren, die mit Diazomethan verestert und erst i. Hochv. (0,03 mm bei 60—90°) und dann unter 11—12 mm destilliert wurden. Von 8 g wurden zwischen 108 und 124° verschiedene Fraktionen aufgefangen, Drehung einzelner zwischen 118 und 124° übergegangener Fraktionen zwischen $-11{,}3$ und $-14{,}6°$. Aus Analysen ergab sich, daß Gemische vorlagen.

Menthen $\alpha_D = +35°$ wurde wie Menthen $\alpha_D + 78°$ ozonisiert.

Ausbeute an Semicarbazon der Oxymenthylsäure:
I. 8,5 g rein, Schmelzp. 163°,
II. 4,5 g weniger rein, Schmelzp. 163°
13,0 g

Dazu noch sehr unrein 2 g aus Mutterlaugen, Schmelzp. 140—145°.

I. 6,224 mg Subst.: 12,435 mg CO_2, 4,648 mg H_2O. — 5,832 mg Subst.: 0,892 ccm N_2 (23°, 742 mm).

$C_{11}H_{21}O_3N_3$	Ber.	C 54,28	H 8,70	N 17,28
	Gef.	„ 54,49	„ 8,36	„ 17,22.

In 10-proc. Sodalösung gelöst, erwies sich das Semicarbazon als vollkommen inaktiv.

Die nicht mit Semicarbazid in Reaktion getretenen Säuren wurden mit Diazomethan verestert. Erhalten 7,5 g zwischen 100 und 126° bei 12 mm übergehender Ester; Drehung einer zwischen 115 und 119° aufgefangenen Fraktion $-13{,}6°$.

Die Säuren sind also optisch aktiv und dieselben, die aus dem nicht racemisierten Menthen erhalten wurden. Es

ist also nur das Menthen racemisiert worden, das bei der Oxydation die Ketosäure gibt.

Menthen $\alpha_D + 104^0$ gab bei der Ozonisierung von 13,8 g nur ganz geringe Mengen eines nicht scharf bei 145° schmelzenden Semicarbazons. Die Analyse ließ erkennen, daß wieder das Semicarbazon der Oxymenthylsäure, allerdings, wie aus dem zu geringen Stickstoffgehalt hervorgeht, in unreinem Zustande vorlag:

4,512 mg Subst.: 8,960 mg CO_2, 3,192 mg H_2O. — 8,908 mg Subst.: 1,306 ccm N_2 (21,5°, 745 mm).

$C_{11}H_{21}O_3N_3$	Ber.	C 54,28	H 8,70	N 17,28
	Gef.	„ 54,16	„ 7,90	„ 16,67.

0,0288 g in 5 ccm 10-proc. Sodalösung im 2 dm-Rohr $\alpha = -0{,}16^0$, $\alpha_D = -13{,}9^0$. Die hohe Linksdrehung zeigt, daß eine starke linksdrehende Beimengung vorhanden sein muß. Die nicht mit Semicarbazid in Reaktion getretenen Säuren wurden mit Diazomethan verestert und erst i. Hochv., dann i. V. destilliert. Erhalten 6 g Ester (aus im ganzen nur 13,8 g Menthen). $Siedep._{12}$ im wesentlichen zwischen 116 und 122°, α_D verschiedener Fraktionen zwischen $-16{,}55$ und $-18{,}0°$. Elementaranalysen, Verseifungszahlen und Methoxylbestimmungen ließen auch wieder den Ester als ein Gemisch erkennen, dessen Trennung bei den geringen Mengen keinen Erfolg versprach.

Menthen $\alpha_D = +93{,}3^0$ *nach Tschugaeff.* 10 g Menthen, in 50 ccm Eisessig ozonisiert, gaben 2 g Semicarbazon der Oxymenthylsäure, Schmelzp. 153—154°.

Drehung in 10-proc. Sodalösung (1 dm-Rohr):

0,1038 g in 5 ccm $\alpha = +0{,}15°$, $[\alpha_D] = +7{,}3°$.
0,2254 g in 5 ccm $\alpha = +0{,}22°$, $[\alpha_D] = +4{,}9°$.

Dasselbe Menthen nach 18-stündigem Kochen mit 10 g Toluolsulfonsäure in 20 ccm Alkohol; $\alpha_D = +28{,}3°$. 10 g ozonisiert gaben 1,5 g Semicarbazon, Schmelzp. 161—162°; inaktiv.

Das *Semicarbazon der Oxymenthylsäure*[1]) ändert in Sodalösung seine Drehung im Laufe der Zeit; nach einigen Tagen ist der Endwert $\alpha_D = +8{,}0^0$ erreicht. Die Nichtübereinstimmung der oben angegebenen Zahlenwerte für die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Semicarbazone ist auf diese Tatsache, die zunächst nicht bekannt war, zurückzuführen.

[1]) Beobachtungen von Fräulein Dr. Ch. Kühn.

Nachstehende Werte wurden an dem Semicarbazon einer Oxymenthylsäure gemessen, die durch Oxydation von l-Menthol mit Chromtrioxyd in Eisessig erhalten worden war; das Semicarbazon war mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert worden und schmolz bei 154°.

Je 5 ccm genau 10-proc. Sodalösung, 2 dm-Rohr, 21°.

	Sofort		Nach 1 Tag		Endwert	
	α_D	$[\alpha_D]$	α_D	$[\alpha_D]$	α_D	$[\alpha_D]$
0,1998 g Subst. . .	+ 0,37	+ 4,63	+ 0,40	+ 5,00	+ 0,64	+ 7,99
0,2012 g Subst. . .	+ 0,37	+ 4,59	+ 0,49	+ 6,09	+ 0,64	+ 7,95[1]
0,3000 g Subst. . .	—	—	—	—	+ 0,96	+ 8,00

Oxydativer Abbau des *trans*-Δ_2-Menthens (T.).

Δ_2-Menthenoxyd und Menthandiol.

15 g Δ_2-Menthen α_D + 107° wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und mit 22 g Benzopersäure in 150 ccm Chloroform oxydiert und über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab bei der Destillation unter 17 mm:

I. Siedep. bis 83° 1 g, α_D + 40,45°; II. Siedep. 83—84°, α_D + 42,65°, 9,5 g; III. Siedep. 84°, α_D + 42,40° 2,3 g; IV. Rückstand 2 g.

Optische Konstanten von II:

$d_4^{20} = 0{,}9068$, $n_D^{20} = 1{,}45096$, $M_D = 45{,}76$, ber. 45,62.

9 g Oxyd wurden 8 Stunden mit 100 ccm 5-proc. Überchlorsäure geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und i. Hochv. destilliert.

Drehung des außerordentlich zähflüssigen Diols in abs. Alkohol: 0,2020 g zu 5 ccm aufgefüllt, α im 2 dm-Rohr + 2,67°, $[\alpha]_D^{20} = + 33{,}0°$.

8 g Menthandiol wurden mit 16 g Kaliumpermanganat, etwas Kaliumcarbonat und 750 g fein zerstoßenem Eis zusammengegeben und 12 Stunden geschüttelt. 10 Ansätze mit insgesamt 78 g Diol wurden zusammen aufgearbeitet. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, die Lösung eingeengt und mit Äther ausgezogen. Der nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand war gering; er reagierte nicht mit Semicarbazid. Die wäßrige Lösung wurde mit

[1] Nach 3 Wochen.

Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Benzol und etwas Petroläther aufgenommen und die Lösung mit Kohlensäureschnee abgekühlt. Es schieden sich 3,5 g Krystalle vom Schmelzpunkt 182—186°, dann noch 2 g vom Schmelzp. 180—183° ab. Die Mutterlaugen ließen nach Verdunsten des Lösungsmittels bei wochenlangem Stehen noch weitere Krystalle ausfallen. Die Reinigung der krystallisierten Säure erfolgte durch Lösen in Äther, Zugabe von viel Benzol und Abdestillieren des Äthers. Dann kommt die Säure in feinen Krystallen heraus.

Von 182° an Sintern, dann Zusammenschmelzen bei 192°. Nach dem Wiedererstarren schmilzt die Säure bei 187° zusammen.

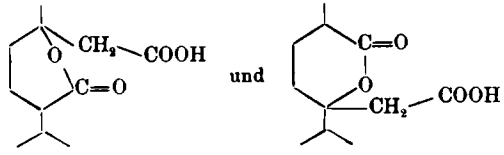
4,686 mg Subst.: 10,285 mg CO_2, 3,340 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,96 H 8,06 Gef. C 59,86 H 7,97.

0,01605 g Subst.: 4,08 ccm $^n/_{50}$-KOH Äquiv.-Gew. 196. — 0,0303 g Subst.: 7,77 ccm $^n/_{50}$-KOH Äquiv.-Gew. 195. — 0,1736 g Subst. (in Alkohol bei 70° gelöst): 8,92 ccm $^n/_{10}$-KOH Äquiv.-Gew. 195. — 0,1020 g in 5 ccm 10-proc. Sodalösung, 2 dm-Rohr:

$$\alpha_D = -0{,}01, \quad [\alpha_D] = -0{,}24°.$$

Analyse und Titration stimmen auf eine einbasische Säure, die wegen ihres Gehaltes an 4 Sauerstoffatomen nur eine Lactonsäure sein kann. Für sie kommen die beiden Formeln in Betracht, zwischen denen nur sehr schwierig



zu entscheiden sein wird. Von jeder Säure sind 2 Diastereomere möglich. Daß der Lactonring bei der Titration mit warmer Lauge nicht aufgespalten wird, ist bei der tertiären Natur des Lactonsauerstoffs nicht verwunderlich. Wenn im einzelnen auch die Struktur der Säure nicht geklärt ist, so ist doch so viel sicher, daß eine solche Säure niemals aus Δ_3-Menthen entstehen kann.

Die nichtkrystallisierenden Anteile der durch Oxydation entstandenen Säuren wurden mit Diazomethan verestert und im Hochvakuum destilliert. Die Zeitumstände haben eine nähere Untersuchung bisher verhindert.

2. d-Neomenthol und d-Neomenthylamin (L.).

Thermische Zersetzung des Xanthogensäure-esters des d-Neomenthols.

50 g d-Neomenthol wurden in 125 ccm trocknem Toluol gelöst und mit 50 g Natriumamid bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde noch 4 Stunden im Luftbade, um Überhitzung zu vermeiden, am Rückflußkühler gekocht und von unverbrauchtem Amid dekantiert. Das Neomentholnatrium wurde mit 50 g Schwefelkohlenstoff in 500 ccm trocknem Äther während einer halben Stunde auf dem Wasserbad umgesetzt; sodann wurde das xanthogensaure Salz durch 2-stündiges Erhitzen mit 65 g Methyljodid in den Ester übergeführt. Von ausgeschiedenem Natriumjodid wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser- und Sodalösung durchgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert, zum Schluß i. V. Der zurückbleibende Ester konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Er wurde im Metallbad thermisch zersetzt; die Zersetzung begann bei 185° und wurde während 2 Stunden bei 220° zu Ende geführt. Der entstandene Kohlenwasserstoff (Siedep.$_{15}$ 55°) wurde mehrmals über Natrium destilliert. $d_4^{20} = 0{,}81201$, $\alpha_D + 100{,}79°$, $[\alpha]_D^{20} = + 124{,}84$. Die Racemisierung mit Toluolsulfonsäure in Alkohol gab ein Menthen, das nach der Destillation über Natrium noch eine Drehung von + 86,36° hatte. Das entspricht rund 80% *trans*-Δ_2-Menthen.

d-Neomenthol wurde durch katalytische Hydrierung von l-Menthon, das durch Oxydation von l-Menthol mit Chromsäure in Eisessiglösung gewonnen war, mit Platinmohr in Eisessig dargestellt. Nach Verseifen des entstandenen Acetats und Destillation drehte das erhaltene Gemisch von d-Neomenthol und l-Menthol + 3,7°, was rund 75 Proc. Neomenthol entspricht. Das l-Menthol wird am besten durch teilweise Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid entfernt; eine Trennung über den sauren Phtalsäure-ester ist unvorteilhaft. 100 g Mentholgemisch wurden in 500 ccm Pyridin mit 42 g p-Nitrobenzoylchlorid bei Zimmertemperatur während drei Tagen verestert. Der nicht veresterte Anteil wurde mit Wasserdampf destilliert. Siedep.$_{12}$ 95°, Ausbeute 50 g d-Neomenthol, $\alpha_D + 17{,}7°$.

Aus einer von der Firma Schimmel & Co. freundlichst zur Verfügung gestellten Menge einer etwa 70 Proc. Neomenthol enthaltenden Fraktion japanischen Pfefferminzöls ließ sich durch Destillation i. V.

das leichter flüchtige d-Neomenthol bis zu 90 Proc. anreichern, während aus der letzten Fraktion l-Menthol auskrystallisierte [1]).

l-Menthylchlorid α_D *—45,95° mit Natriumalkoholat* [2]).

25 g Chlorid wurden mit Alkoholat aus 13 g Natrium und 100 ccm absolutem Alkohol 48 Stunden auf 120—125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und destilliert. Es zerfiel scharf in zwei Fraktionen: Siedep.$_{11}$ 55—57°, α_D + 99,75°, 5 g; 86°, α_D — 46,25°, 15 g. Fraktion 2 ist praktisch reines l-Menthylchlorid; sie enthält gar keinen oder fast keinen Menthyläther. Fraktion 1, über Natrium destilliert, α_D + 101,8°. Nach 24-stündigem Erhitzen mit Alkohol + Toluolsulfonsäure α_D = + 98,5° ohne Destillation über Natrium.

d-Neomenthylchlorid α_D *+42° mit Natriumalkoholat.*

5 g d-Neomenthylchlorid wurden mit Alkoholat aus 3 g Natrium und 23 ccm absolutem Alkohol 42 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und über Natrium destilliert: α_D^{20} + 88°.

Nach der Racemisierung durch Toluolsulfonsäure in Alkohol während 4 Stunden betrug die Drehung α_D = + 25,6°, was etwa 25 Proc. Δ_2-Menthen entspricht.

Umsetzung von d-Neomenthylamin mit salpetriger Säure (L.).

Für die Darstellung des d-Neomenthylamins erwies sich nach verschiedenen Versuchen schließlich doch das alte Verfahren von O. Wallach [3]) als das vorteilhafteste. Die Formylverbindung hatte nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol den von Wallach angegebenen Schmelzp. 117°, Drehung: 0,1739 in Chloroform zu 10 ccm gelöst; α_D (2 dm-Rohr) + 1,94°; $[\alpha]_D^{20}$ 55,77° (Wallach + 54,11°, Read und Robertson + 53,8°). 0,1530 g in absolutem Alkohol zu 10 ccm gelöst; α_D (2 dm-Rohr) + 1,91°; $[\alpha]_D^{20}$ = + 62,4°. Die Formylverbindung wurde mit konzentrierter Salzsäure gespalten, das erhaltene Neomenthylhydrochlorid mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, bis die Drehung sich nicht mehr änderte.

0,1463 g in Wasser zu 10 ccm gelöst, α_D (2 dm-Rohr) + 0,61°; $[\alpha]_D^{20}$ + 20,84° (Read und Robertson + 21,50°).

20 g d-Neomenthylamin-hydrochlorid wurden durch Natronlauge zersetzt, das Amin ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand mit 70 ccm 10proc. Essigsäure versetzt. Dann wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung von 8 g reinem Natriumnitrit hinzugegeben und

[1]) Versuche von cand. chem. Kurt Kümmerle.

[2]) Die Versuche mit Menthylchlorid hat Herr Dr. Hubertus Pietrzok durchgeführt.

[3]) A. **276**, 296 (1893).

die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Durch 20 Minuten langes Erwärmen mit Alkali wurde entstandenes Acetat verseift; darauf wurde das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Siedep.$_{12}$ I. 54°, 6,5 g; α_D + 49,15°, über Natrium destilliert + 49,78°. II. 56—87°, 2,6 g; α_D − 2,08°.

5 g der Fraktion I wurden mit 5 g p-Toluolsulfonsäure und 10 ccm Alkohol 18 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das erhaltene Menthen hatte nach der Destillation über Natrium eine Drehung α_D = + 20,99°. Das entspricht einem Gehalt von etwa 20 Proc. Δ_3-Menthen.

Der Versuch wurde, um ganz sicher zu gehen, mit noch 4-mal aus Wasser umkrystallisiertem Hydrochlorid wiederholt; an der Drehung änderte sich dabei nichts. Die Umsetzung gab diesmal ein noch etwas höher drehendes Menthen (α_D + 52,92°) nach der Destillation über Natrium α_D + 53,15°. Mit Toluolsulfonsäure in Alkohol racemisiert, α_D = + 19,58°, d. i. etwa 19 Proc. Δ_3-Menthen. Die zweite Fraktion Siedepunkt$_{12}$ 56—87°, die noch etwas Menthen enthielt, hatte eine Drehung von + 3,58°.

Die zweite Fraktion riecht charakteristisch nach einem tertiären Alkohol, nicht oder kaum nach Menthol. Sie wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin umgesetzt und nach 2 Tagen aufgearbeitet. Der charakteristische Geruch nach tertiärem Alkohol war nicht verschwunden, ein krystallines Niitrobenzoat auch nach Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht zu erhalten. Deswegen wurden die flüchtigen Anteile im Hochvakuum bei 0,08 mm und 41° abdestilliert; der hinterbleibende Rückstand begann nach längerer Zeit einige Krystalle auszuscheiden. Das Destillat war, wie die Analyse zeigte, noch nicht ganz rein; es wurde deshalb nochmals i. V. destilliert und in 2 Fraktionen zerlegt. Beide waren vollkommen inaktiv.

I. 5,114 mg Subst.: 14,402 mg CO_2, 5,826 mg H_2O. — II. 5,688 mg Subst.: 16,052 mg CO_2, 6,658 mg H_2O.

$C_{10}H_{20}O$	Ber.	C 76,84		H 12,91	
	Gef.	„ I. 76,80,	II. 76,96,	I. „ 12,75,	II. 13,08.

In zwei weiteren Versuchen[1]) wurde, den Angaben von O. Wallach wie von J. Read und Robertson genau folgend, das Hydrochlorid selbst mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung umgesetzt. Das erhaltene Menthen drehte etwas niedriger, α_D + 46,3°. Die zweite Fraktion bestand auch hier in der Hauptsache aus p-Menthanol-4.

Mit Phenylisocyanat konnte ein wenig Phenylurethan des l-Menthols herausgeholt werden, Schmelzp. 110°, Mischschmelzpunkt keine Depression.

---

[1]) Hierbei hat Herr cand. chem. Kurt Kümmerle mitgearbeitet.

3. α-Dekalole und Octaline (L).

Toluolsulfonsäure-ester des trans-α-Dekalols I (49).

23 g Ester vom Schmelzp. 72° (aus Petroläther) wurden mit Alkoholat aus 55 g absolutem Alkohol und 7 g Natrium 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Erhalten 7 g Octalin, Siedep.$_{11}$ 74°, 1,5 g noch Octalin enthaltender Rückstand mit 6,8 Proc. Äthoxyl; Dekalol (49) nicht nachzuweisen. Das über Natrium destillierte Octalin gab bei der Umsetzung mit Äthylnitrit und Salzsäure ein blaues Nitrosochlorid, aus dem durch Aufnehmen mit Äther sehr wenig weißes Nitrosochlorid vom Schmelzp. 118—127° erhalten wurde. Letzteres gab keine Depression mit dem Nitrosochlorid des $\Delta_{1,9}$-Octalins.

3 g Octalin, in der üblichen Weise mit Permanganat oxydiert, gab ölige Säuren; aus diesen wurde über das Calciumsalz eine bei 138° schmelzende Säure herausgearbeitet, die mit der *trans-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure*, Schmelzp. 143°, keine Depression gab. δ-Ketosebacinsäure war nicht zu fassen.

Toluolsulfonsäure-ester des trans-α-Dekalols II (63°).

40 g Ester vom Schmelzp. 98° (aus Methanol) wurden mit Alkoholat aus 100 g Alkohol und 12,8 g Natrium 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Siedep.$_{16}$ 73°, 13 g (Octalin); 104°, 6 g (hauptsächlich Dekalyläther). Rückstand 3 g (*trans-α*-Dekalol II, Schmelzp. 63°).

Das Octalin gab nur blaues Nitrosochlorid; weißes war auch beim Abkühlen der ätherischen Lösung auf −80° nicht erhalten.

Der Äther hatte einen Gehalt von 20,11 Proc. Äthoxyl (ber. für $C_{10}H_{17}OC_2H_5$ 24,72 Proc.): 23,70 mg entspr. einem Verbrauch von 6,35 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat.

Toluolsulfonsäure-ester des cis-α-Dekalols I (93).

40 g Ester, Schmelzp. 96°, wurden mit Alkoholat aus 100 g absolutem Alkohol und 12,8 g Natrium 48 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Destillation des Reaktionsproduktes ergab nur eine Fraktion vom Siedep.$_{18}$ 83°, 12 g nach nochmaliger Destillation über Natrium. Äthoxylgehalt 0,39 Proc. Dekalol ist nicht zu zugegen.

Das Octalin (3 g) gab mit Äthylnitrit (6 g) und Salzsäure (4,5 ccm nach 2 Stunden fast völlig krystallisierendes weißes Nitrosochlorid. Die geringen Anteile flüssigen blauen Nitrosochlorids ließen beim Abkühlen auf −80° noch weiteres weißes Nitrosochlorid fallen. Schmelzpunkt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton 127°. Nitrolpiperidid Schmelzp. 179°.

Thermische Zersetzung des Xanthogensäure-esters vom trans-α-Dekalol I (49).

20 g *trans-α*-Dekalol, Schmelzp. 49°, wurden in 50 ccm trocknem Toluol gelöst und mit 25 g Natriumamid versetzt. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde noch 4 Stunden gelinde im Luftbade gekocht. Vom unveränderten Amid wurde dekantiert, mit 200 ccm Äther und 20 g Schwefelkohlenstoff ½ Stunde gekocht, 30 g Methyljodid hinzugefügt und nochmals 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Natriumjodid wurde abfiltriert, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und nach Abdestillieren der Lösungsmittel der Xanthogenester, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war, bei 205—210° im Metallbad thermisch zersetzt. Ausbeute 3 g Octalin (nach der Destillation über Natrium). Dieses gab etwas weißes Nitrosochlorid vom Schmelzp. 127° neben viel flüssigem blauen; die Menge des weißen Nitrosochlorids entspricht schätzungsweise 20 Proc. $\Delta_{1,9}$-Octalin, keinesfalls mehr.

4. β-Dekalole und Octaline.

trans-Δ_2-Octalin[1]).

Je 40 g Toluolsulfonsäure-ester des *trans-β*-Dekalols I (53) und II (75), Schmelzp. 110° bzw. 66°, wurden mit Natriumäthylat aus 100 g absolutem Alkohol und 12,8 g Natrium 10 Stunden lang auf 90° erwärmt. Die Reaktionsprodukte wurden mit Wasserdampf abgeblasen, ausgeäthert und i. V. destilliert. Dabei ergaben sich 3 Fraktionen. *trans-Δ_2*-Oktalin, Siedep.$_{22}$ 62—64°; Dekalyläthyläther, Siedep.$_{22}$ 102—106°; Rückstand wird nach der Destillation fest, Dekalol I (53) bzw. II (75) jeweils sterisch einheitlich.

Ganz entsprechende Versuche wurden mit Natrium-isopropylat durchgeführt; das Arbeiten damit gestaltet sich sauberer, weil sich keine Zersetzungsprodukte des Isopropylats bilden, während bei Verwendung von Äthylat der Rückstand durch Zersetzungsprodukte des Äthylats verunreinigt ist.

Ausbeuten:

		Schmelzp. 110°		
Toluolsulfonsäureester I	+ Äthylat . .	13 g = 65 %,	4,2 g = 22 %,	1,5 g = 7,5 %
	+ Isopropylat	13,8 g = 69 %,	4,3 g = 23 %,	—
		Schmelzp. 66°		
Toluolsulfonsäureester II	+ Äthylat . .	12,1 g = 60,5 %,	3,4 g = 17 %,	2,4 g = 12 %
	+ Isopropylat	12,7 g = 63,5 %,	sehr wenig,	5,6 g = 26 %

[1]) Diese Versuchsreihe hat Fräulein Dipl.-Chemikerin Hildegard Sowa durchgeführt.

Die Ausbeute an Octalin ist beim Dekalol I (53) etwas größer als beim Dekalol II (75); der Toluolsulfonsäure-ester I liefert also nicht nur beim Kochen mit Alkohol, sondern auch mit Äthylat mehr ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Die leichtere Ablösung des Toluolsulfonsäure-restes als Ion macht sich also auf den beiden verschiedenen Reaktionswegen E 1 und E 2 bemerkbar. Isopropylat gibt etwas mehr Octalin als Äthylat. Die Bildung von Dekalol, die auf der Spaltung der O–S-Bindung beruht, tritt beim Ester I viel stärker zurück als beim Ester II, wohl wegen der verhältnismäßig größeren Geschwindigkeit der Abspaltungsreaktion und Substitutionsreaktion beim Ester I. Auffallend ist, daß beim Ester II unter Anwendung von Isopropylat die Ätherbildung fast ganz ausbleibt und stattdessen die Menge, die bei der Reaktion mit Äthylat zum Äther wird, als Decalol erscheint. Bei der Ätherbildung mit Äthylat steht überdies der Ester II merklich hinter dem Ester I zurück. Es sieht daher so aus, als sei die der Estergruppe abgewandte Seite des β-Kohlenstoffatoms „sterisch behindert"; diese sterische Hinderung würde sich, wie leicht verständlich, stärker gegenüber dem sperrigen Isopropylat-ion als gegenüber dem Äthylat-ion auswirken. Umgekehrt zeigt sich ja auch das *trans*-β-Decalol I, das sein Hydroxyl auf dieser Seite trägt, gegenüber Reagentien, die von dieser Seite angreifen, also bei Veresterung und Verseifung seiner Ester sterisch behindert. Dem entspricht auch vollkommen die Beobachtung, daß die Spaltung der O–S-Bindung, bei der der Angriff von der Seite erfolgen muß, auf der der Toluolsulfonsäure-rest sitzt, beim Ester I mit Isopropylat praktisch ganz ausbleibt, während er bei dem von dieser Seite nicht behinderten Ester II erhebliches Ausmaß erreicht.

trans-Δ_2-Octalin, physikalische Konstanten einer sorgfältig aus einer größeren Menge (etwa 100 g) an der Widmerspirale herausfraktionierten und mehrmals über Natrium destillierten Fraktion.

Siedep.$_{22}$ 62°, Schmelzp. $-14°$, $d_4^{20°} = 0{,}89414$, $n_D^{20} = 1{,}48317$, M_D 43,49, ber. 43,51.

Die Oxydation dieses Octalins mit alkalischem Permanganat gibt sehr reine *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, selbst in den letzten Mutterlaugen waren keine Anzeichen für die Gegenwart der *trans*-Cyclohexan-

1-propion-2-carbonsäure zu finden. Auch die *trans*-Hexahydrophtalsäure, die früher als Produkt weiter gehenden Abbaus bei der Oxydation von Gemischen von *trans*-Δ_2- und Δ_1-Octalin festgestellt worden war, wurde nicht beobachtet; sie muß also aus dem Δ_1-Octalin entstanden sein.

5. Borneol.

Borneol-toluolsulfonsäure-ester[1]).

Nach 10-stündigem Kochen mit Alkoholat gab die Wasserdampfdestillation in der Hauptsache Borneol zurück; Camphen oder Bornylen war nur wenig entstanden.

Das starke Zurücktreten der Abspaltungsreaktion ist hier wohl darauf zurückzuführen, daß der *trans*-ständige Wasserstoff am Kohlenstoffatom 3, der sich also in *exo*-Stellung befindet wie das Hydroxyl im Isoborneol, durch die Brücke von einer Seite her ziemlich stark abgeschirmt ist[2]); dadurch wird der Angriff des Alkoholat-ions verlangsamt und tritt gegenüber der Spaltung der O–S-Bindung stark zurück.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. V.

Waldensche Umkehrung bei der Bildung von Äthern;

von *Walter Hückel* und *Hubertus Pietrzok.*

(Eingelaufen am 23. Februar 1940.)

Der sterische Verlauf der Substitution des aliphatisch gebundenen Halogens durch Alkoxyl ist am Beispiel des 2-Brom- und 2-Chloroctans von E. D. Hughes, Ch. K. Ingold und S. Masterman[3]) untersucht worden. Diese Forscher stellen fest, daß sich die Substitution ganz überwiegend unter Waldenscher Umkehrung vollzieht, wenn durch Zugabe einer ausreichenden Menge Alkali dafür gesorgt wird,

[1]) Versuch von Dr. H. Pietrzok.

[2]) So stark wie beim Hydroxyl des Isoborneols kann die Abschirmung nicht sein, da dieses auch noch durch die Methylgruppe am quartären Kohlenstoffatom 1 abgeschirmt wird.

[3]) Soc. 1937, 1196.

daß keine freie Säure auftritt; bei Anwendung einer etwa 2 n-Alkoholatlösung war die Umkehrung vollständig. Dagegen blieb zum erheblichen Teil die Konfiguration erhalten, wenn der bei der Alkoholyse auftretende Halogenwasserstoff in der Lösung verblieb. Ihre Deutung finden die Versuchsergebnisse dadurch, daß, wie bei der Hydrolyse[1]), 2 Reaktionen nebeneinander ablaufen, nämlich eine Krypto-ionenreaktion zwischen Halogenid und Alkohol und eine bimolekulare Substitution durch das Alkoholat-ion:

$$\text{I. } C_8H_{17}Br \xrightarrow{HOC_2H_5} C_8H_{17}^+ + Br^-$$
$$C_8H_{17}^+ + HOC_2H_5 \longrightarrow H^+ + C_8H_{17}OC_2H_5\ ^2)$$
$$\text{II. } C_8H_{17}Br^+ + {}^-OC_2H_5 \longrightarrow C_8H_{17}OC_2H_5 + Br^-.$$

Der bimolekulare Ionenaustausch (II) muß nach der Theorie wie nach allen bisherigen experimentellen Erfahrungen unter Waldenscher Umkehrung verlaufen, während bei einer Krypto-ionen-reaktion (I) sowohl Umkehr eintreten, wie die Konfiguration erhalten bleiben kann.

Die früher bei der Ätherbildung aus dem Toluolsulfonsäure-ester des l-Menthols gemachten Beobachtungen waren noch nicht ausreichend, um erkennen zu können, in welcher Weise die Reaktion verläuft. Ergänzende Versuche und Versuche am l-Menthylchlorid haben nunmehr das Bild im wesentlichen geklärt.

Der Toluolsulfonsäure-ester des l-Menthols gibt beim Kochen mit Alkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat, wie bereits früher festgestellt wurde, einen Menthyläther, der zu etwa 80 Proc. aus d-Neomenthyläther und zu 20 Proc. aus l-Menthyläther besteht; ohne Calciumcarbonat, also bei Gegenwart von freier Säure, ist das Verhältnis etwa 60 : 40. Die Umsetzung mit Natriumalkoholat, die viel schlechtere Ausbeuten an Äther, der hier nur etwa 5 Proc. der gesamten Reaktionsprodukte ausmacht, gibt, führt dagegen zu reinem d-Neomenthyläther.

[1]) E. D. Hughes u. Shapiro, Soc. **1937**, 1192.

[2]) Hughes, Ingold u. Masterman nehmen hier eine Reaktion zwischen ${}^-OC_2H_5$ bzw. ${}^-OH$ und $C_8H_{17}^+$ an (vgl. a. a. O. S. 1198); wenn aber, wie bei reiner Alkoholyse, gar kein Alkali zugegen ist, dürften wohl nur neutrale Alkoholmoleküle reagieren. Vgl. darüber noch weiter unten.

Die Ätherbildung mit Alkoholat ist außer von der Hauptreaktion, der Bildung von Δ_3-Menthen, von der Bildung von l-Menthol begleitet. Dieses kann nur durch eine Spaltung des Toluolsulfonsäure-esters an der O–S-Bindung entstanden sein:

$$C_{10}H_{19}—O— \mid SO_2C_7H_7 + {}^-OCH_3 = C_{10}H_{19}O^- + CH_3OSO_2C_7H_7 .$$

Auch bei den Toluolsulfonsäure-estern von anderen Alkoholen, nämlich von *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 75°, *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 53°, *cis*-α-Dekalol, Schmelzp. 93° und Borneol wurde bei der Behandlung mit Alkoholat in alkoholischer Lösung stets die Bildung des sterisch einheitlichen Alkohols von der ursprünglichen Konfiguration beobachtet. Beim Borneol ist diese Spaltung sogar die Hauptreaktion.

Eine Spaltung der O–S-Bindung, bei der die C–O-Bindung genau so wie bei der Verseifung der Carbonsäure-ester unberührt bleibt, findet also statt; ihre Geschwindigkeit ist größenordnungsmäßig der Ätherbildung durch Alkoholat-ion vergleichbar. Es ist deswegen möglich, daß eine solche Spaltung auch die Bildung des l-Menthols bei der Wasserdampfdestillation bewirkt, zum mindesten zu einem nicht unerheblichem Maße daran beteiligt ist, und es ist mit ihr auch beim Kochen eines Sulfonsäure-esters in Alkohol zu rechnen. In welchem Betrage das zur Beobachtung gelangte l-Menthol auf diesem Wege entstanden ist, muß nach wie vor dahingestellt bleiben.

Daß bei der Hydrolyse eines Sulfonsäure-esters in Wasser die O–S-Bindung betroffen werden kann, wird auch durch den Vergleich mit der Hydrolyse einfacher Phosphorsäure-ester wahrscheinlich gemacht. Beim Orthophosphorsäure-trimethylester $OP(OCH_3)_3$ haben nämlich J. B. M. Herbert und E. Blumenthal[1]) durch Hydrolyse in $H_2{}^{18}O$ bei 90° festgestellt, daß der Sauerstoff im gebildeten Methanol aus dem Ester stammt, obwohl $OP(OCH_3)_3$ ein Methylierungsmittel ist und man deshalb eine Spaltung zwischen O und CH_3 bei der Hydrolyse erwarten könnte.

Wichtig ist die nunmehr gelungene Feststellung der Tatsache, daß der mit Natrium-alkoholat entstandene Äther unter vollständiger Waldenscher Umkehrung gebildet

[1]) Nature **144**, 248 (1939).

worden ist, und daß gleichzeitig das gebildete Menthen praktisch reines *trans*-Δ_2-Menthen ist. Daraus kann man schließen, daß die Substitution nach dem Typus $S_N 2$, die Abspaltung nach dem Typus E 2 (vgl. die Arbeit Abspaltungsreaktionen I) verläuft. Eine Krypto-ionen-reaktion, bei der der als Lösungsmittel dienende Alkohol als ionisierendes Mittel wirkt, tritt also unter diesen Bedingungen sehr in den Hintergrund; sie müßte nach den Erfahrungen, die man sonst bei Abspaltungsreaktionen, die über ein Ion als Zwischenstufe verlaufen, gemacht hat, zur Bildung erheblicher Mengen Δ_3-Menthen führen, von dem aber höchstens ganz geringe Mengen entstehen.

Bei der Umsetzung von *Menthylchlorid* mit Natriumalkoholat, die viel schwieriger vor sich geht als beim Toluolsulfonsäure-ester, werden keine nachweisbaren Mengen[1]) Äther gebildet; die einzige Reaktion ist hier die Bildung von Δ_2-Menthen.

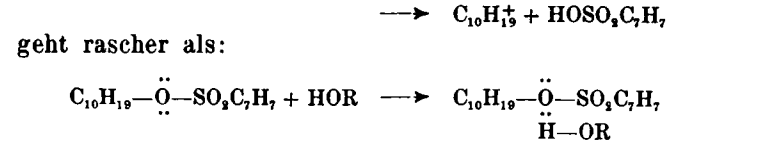
Auffallend ist das Zurücktreten der Ätherbildung gegenüber der Bildung von Menthen. Der Grund hierfür wird in der sterischen Hinderung durch die Isopropylgruppe zu suchen sein. Diese befindet sich auf der dem Chlor bzw. Toluolsulfonsäure-rest entgegengesetzten Seite des Ringes, von der aus das Alkoholat-ion kommen muß, wenn es unter Waldenscher Umkehrung das Chlor substituieren soll. Es ist bemerkenswert, daß, wie die ausschließliche Bildung von d-Neomenthyläther beim Toluolsulfonsäure-ester zeigt, keine erfolgreiche Annäherung das Alkoholat-ions von der Seite des zu ersetzenden Substituenten her stattfindet, in Übereinstimmung mit den Theorien über den sterischen Verlauf von Substitutionsreaktionen[2]). Auch das Ausbleiben der

[1]) Sehr geringe Mengen Äther können, da sie neben unverändertem Chlorid kaum nachweisbar sind, entstanden sein; irgendwie nennenswerte Mengen des zu erwartenden d-Neomenthyläthers hätten die Drehung des wiedergewonnenen Chlorids deutlich beeinflussen müssen (2 Proc. würden rund 1,5° ausmachen).

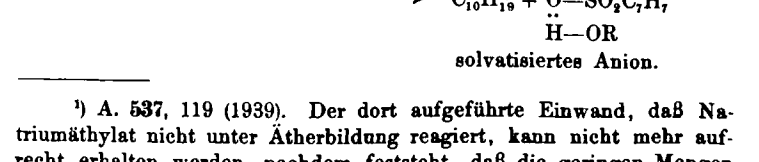
[2]) Sowohl nach N. Meer u. M. Polanyi, Ph. Ch. (B) **19**, 164 (1932): vgl. auch **20**, 161 (1933) und A. R. Olson, J. chem. Physics **1**, 418 (1933), wie auch nach E. D. Hughes, Ch. K. Ingold u. Mitarb., Soc. **1937**, 1256 und Trans. Farad. Soc. **34**, 202f. (1938).

Bildung von Δ_8-Menthen steht mit der Vorstellung im Einklang, daß die Annäherung des Alkoholat-ions von der Seite des Chlors oder Toluolsulfonsäure-restes außerordentlich erschwert ist. Bei den Toluolsulfonsäure-estern der beiden *trans*-ß-Dekalole, Schmelzp. 53° und 75°, bei denen keine sterische Hinderung vorhanden ist, ist die Menge des unter vollständiger Waldenscher Umkehr gebildeten Äthers mit 22 bzw. 17 Proc. wesentlich größer als beim l-Menthol, wo sie nur etwa 5 Proc. der gesamten Reaktionsprodukte ausmacht.

Im Hinblick auf die Ergebnisse der *Umsetzung mit Alkoholat*, für die der Reaktionsweg nunmehr als feststehend gelten kann, sprechen die andersartigen Erfahrungen *bei der Reaktion* mit *Alkohol* allein für eine stufenweise verlaufende Krypto-ionen-reaktion vom Typus S_N1 beim Substitutions- und E 1 beim Abspaltungs-vorgang im Gegensatz zu der früher[1]) ausgesprochenen Vermutung. Die dort erwähnte katalytische Wirkung der freien Toluolsulfonsäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Esters ist verständlich, wenn man annimmt, daß die Ionisierung rascher durch Wasserstoff-ion als durch Alkohol eingeleitet wird:



geht rascher als:



solvatisiertes Anion.

[1]) A. 537, 119 (1939). Der dort aufgeführte Einwand, daß Natriumäthylat nicht unter Ätherbildung reagiert, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem feststeht, daß die geringen Mengen Äther, die sich bilden, nicht auf die Reaktion mit dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol zurückzuführen sind, sondern ihre Entstehung der Einwirkung des Alkoholats verdanken.

Mit der Annahme einer Krypto-ionen-reaktion, wie sie früher[1]) formuliert worden ist, steht nach den allgemeinen Erfahrungen über den Verlauf von Abspaltungsreaktionen (vgl. die Arbeit Abspaltungsreaktionen I) auch die Entstehung eines Gemisches von Δ_3- und Δ_2-Menthen in Übereinstimmung.

Einer besonderen Erklärung bedarf noch die Beobachtung, daß das Mengenverhältnis l-Menthyläther : d-Neomenthyläther bei der Umsetzung mit und ohne Calciumcarbonat verschieden ist. Ohne Calciumcarbonat, also in im Verlaufe der Reaktion sauer werdender Lösung, kann sich das entstandene Menthol unter dem Einfluß der Säure mit Alkohol verätherm; das Neomenthol dagegen spaltet in der sauren Lösung Wasser ab und geht in Menthen über. Die Folge ist eine Erhöhung der Menge des l-Menthyläthers und des Menthens, sowie das Verschwinden des Neomenthols, in Übereinstimmung mit der Erfahrung[2]).

Die Ätherbildung bei der Umsetzung des Toluolsulfonsäure-esters mit Alkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat ist freilich insofern noch in ihrem Verlauf nicht ganz durchsichtig, als die Möglichkeit besteht, daß der ohne Umkehr gebildete l-Menthyläther seine Bildung nicht einer Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom, sondern einer Spaltung des Esters an der O–S-Bindung verdankt, entsprechend dem Schema:

$$C_{10}H_{19}—O- \,\vdots\, SO_2C_7H_8$$
$$+ CH_3 \,\vdots\, — OH\,.$$

Deshalb wurde die gleiche Reaktion mit Menthylchlorid durchgeführt, wo nur Substitution am Kohlenstoff stattfinden kann. Da das Ergebnis praktisch dasselbe ist wie beim Toluolsulfonsäure-ester, ist auch bei letzterem die gesamte Ätherbildung als eine nach dem Schema S_N1 verlaufende Substitutionsreaktion am Kohlenstoff anzusehen.

Die Umsetzung des Menthylchlorids mit Alkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat ist erst bei wesentlich schärferen Bedingungen zu erzwingen als beim Toluolsulfon-

[1]) a. a. O. [2]) A. 537, 124—125 (1939).

säureester; es ist stundenlanges Erhitzen unter Druck bei 180° erforderlich. Dennoch ist das Ergebnis nicht nur qualitativ dasselbe, sondern auch quantitativ nicht sehr verschieden. Es wurden — angenähert — folgende Mengenverhältnisse gefunden:

Toluolsulfonsäure-ester:		Chlorid:	
45 Stdn. Kochen mit Äthanol		65 Stdn. Erhitzen auf 180° mit Methanol	
Äther	Menthen	Äther	Menthen
Menthyl : Neomenthyl	$\Delta_3 : \Delta_2$	Menthyl : Neomenthyl	$\Delta_3 : \Delta_2$
1 : 4	2 : 1	2 : 3	3 : 1

Entstehung von Menthol oder Neomenthol wird bei der Umsetzung des Chlorids nicht beobachtet.

Die an einigen weiteren Beispielen gemachten Beobachtungen bestätigen aufs beste die oben ausgesprochenen Ansichten über den Verlauf der Reaktionen.

Für den Verlauf der Umsetzung mit Alkohol und Calciumcarbonat als Krypto-ionen-reaktion spricht das Ergebnis dieser Reaktion beim *Borneol-toluolsulfonsäure-ester*. Es entsteht — neben Camphen — reiner *Camphenhydratäther*, was zu erwarten ist, wenn das zur Umlagerung in Camphenhydrat-ion sehr geneigte Bornyl-ion als Zwischenstufe auftritt.

Der langsame Verlauf der Alkoholyse eines Chlorids gegenüber der Abspaltungs- und Substitutionsreaktion mit Alkoholat wird durch orientierende Versuche mit dem Cyclohexylchlorid bestätigt[1]). 17,5 g waren durch Natriummethylat (aus 13 g Na und 100 ccm abs. Methanol) bei 125—135° in 5 Stunden vollständig zersetzt, während der Umsatz mit Methanol und Calciumcarbonat erst bei vielstündigem Erhitzen unter Druck auf 180° vollständig wurde. Mit Methylat waren 5—10 Proc. Äther gebildet worden, mit Methanol unter Druck etwa 25 Proc.; als Hauptprodukt war in beiden Fällen Cyclohexen entstanden. Daß das Cyclohexylchlorid mit Alkoholat etwas Äther bildet, während das l-Menthylchlorid bei der gleichen Behandlung keine nachweisbaren

[1]) Diese Versuche hat Herr Dr. K. H. Seemann durchgeführt.

Mengen davon liefert, ist angesichts der oben erörterten sterischen Verhältnisse beim l-Menthylchlorid nicht verwunderlich.

Beschreibung der Versuche.

l-Menthylchlorid und Alkohol.

Achttägiges Kochen einer äthylalkoholischen Lösung von Menthylchlorid mit Calciumcarbonat gibt keine nennenswerten Mengen Menthyläthyläther, sondern nur etwas Menthen neben unverändertem Chlorid. Auch im Autoklaven bei 150° reagiert während 6 Stunden Äthylalkohol kaum. Dagegen bildet sich etwas Äther mit Methanol bei 180—190°.

20 g l-Menthylchlorid wurden mit 25 g abs. Methanol und Calciumcarbonat im Autoklaven 65 Stunden auf 180—190° erhitzt. Erhalten wurden 10 g Menthen, Siedep.$_{13}$ 51—52°, α_D + 29,6° und 3 g einer ätherhaltigen Fraktion, Siedep.$_{13}$ 71—76°, α_D — 31,2°, 15,2 Proc. Methoxyl. Die aus mehreren Versuchen erhaltenen ätherhaltigen Fraktionen, die vereinigt wurden, hatten 13,7 Proc. Methoxyl (statt 18,21 Proc,), was einem Gehalt von rund 75 Proc. Menthylmethyläther entspricht. Das Menthen dreht nach der Destillation über Natrium + 27,9°, nach der Behandlung mit Toluolsulfonsäure in Alkohol + 26,8°; es sind also rund 27 Proc. *trans*-Δ_3-Menthen zugegen, die 73 Proc. Δ_3-Menthen sind bereits völlig racemisiert.

Der Äther ist durch Destillation nicht ganz rein zu erhalten. Er wurde 5 Stunden mit Phtalsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt, wobei er keine Veränderung erlitt; ein Phtalat war nicht gebildet worden. Die Spaltung des unreinen Äthers mit Natriumäthyl gab nur ganz geringe Ausbeute an Reaktionsprodukten alkoholischer Natur; wahrscheinlich wirkte das ihm noch beigemengte Chlorid störend. Der Alkohol wurde als Phtalat vom Schmelzp. 130—137° herausgearbeitet; der Schmelzpunkt entspricht einem Gemisch von viel d-Neomenthyl- mit wenig l-Menthylphtalat.

Durch 5-malige Destillation über Natrium wurde schließlich eine Fraktion mit 17,02 Proc. Methoxyl, entsprechend 93,4 Proc. Äther erhalten; sie besaß die Drehung $\alpha_D = -20{,}95°$. Diese Drehung entspricht einem Mengenverhältnis von 60 Proc. d-Neomenthyläther und 40 Proc. l-Menthyläther, wenn man die Drehung des in reinem Zustande unbekannten d-Neomenthylmethyläthers gleich der Drehung des d-Neomenthyläthyläthers setzt. Der dabei gemachte Fehler dürfte nach allen Erfahrungen über die Größe der Drehung von Äthyl- und Methyläthern aktiver Alkohole ganz unwesentlich sein.

l-Menthylchlorid und Alkoholat.

25 g l-Menthylchlorid, $\alpha_D = -45{,}9°$, wurden mit Natriumalkoholat aus 13 g Natrium und 100 ccm Alkohol 48 Stunden auf 120—130° erhitzt. Erhalten 4,8 g Menthen neben 17,3 g unverändertem Menthylchlorid $\alpha_D = -46{,}25°$. Das Menthen drehte roh $+99{,}8°$, nach der Destillation über Natrium $+101{,}8°$, nach der Behandlung mit Toluolsulfonsäure in Alkohol $+98{,}5°$; die Menge reichte nicht aus, um es nochmals über Natrium zu destillieren. Vielleicht enthielt das Menthen noch geringe Mengen Chlorid (2 Proc. davon würden die Drehung schon um 3° erniedrigen). Bei den geringen Mengen berechtigt die Abweichung von dem Drehwert des Δ_2-Menthens (107°) und der geringfügige Rückgang der Drehung bei der Behandlung mit Toluolsulfonsäure nicht dazu, die Anwesenheit nennenswerter Mengen von Δ_3-Menthen anzunehmen.

d-Neomenthyläther aus dem p-Toluolsulfonsäureester des l-Menthols und Alkoholat[1]).

Die Umsetzung zwischen Ester und Natriumalkoholat wurde, wie früher[2]) beschrieben, durchgeführt. Aus 40 g Ester wurden 13 g Δ_3-Menthen und 1,8 g höher siedende Anteile, die aus Mentholen und Menthyläthern bestehen, erhalten. Aus mehreren Ansätzen erhaltene 36,6 g höher siedender Fraktionen wurden fraktioniert; dabei gingen unter 19 mm zwischen 93 und 100° 15,6 g $\alpha_D = +6{,}5°$ über; der Äthoxylgehalt betrug 11 Proc. Diese Fraktion wurde mit 10 g Phtalsäureanhydrid 8 Stunden auf 120—130° erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten wurden 9 g saurer Phtalsäureester, Schmelzp. 102—105°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 107—110°. Die Drehung zeigt, daß nur l-Menthylphtalat zugegen ist.

0,1994 g Subst. in 5 ccm C_6H_6, 1 dm-Rohr.

$$\alpha_D = -4{,}6°; \quad [\alpha]_D^{17{,}5} = -115{,}3°.$$

0,2020 g Subst. in 5 ccm C_2H_5OH, 1 dm-Rohr.

$$\alpha_D = -4{,}1°; \quad [\alpha]_D^{17{,}5} = -101{,}5°.$$

Unangegriffen geblieben waren 9 g d-Neomenthyläther, Siedepunkt$_{14}$ 83—84°; Äthoxylgehalt 23,48 Proc. (ber. 24,45).

$d_4^{20,0} = 0{,}8499$, $n_D^{20,0} = 1{,}43992$; $M_D = 57{,}10$ (ber. 57,06), $\alpha_D = +26{,}05°$.

Toluolsulfonsäure-ester des Borneols.

Der aus einem Borneol $\alpha_D = +4{,}6°$ hergestellte Toluolsulfonsäureester war optisch inaktiv und schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 80,5°.

21,598 mg Subst.: 16,645 mg $BaSO_4$.

Ber. S 10,61 Gef. S 10,58.

---

[1]) Versuche von Dr. W. Tappe. [2]) A. **587**, 126 (1939).

31 g Borneol-toluolsulfonsäure-ester wurden mit 52 g absolutem Alkohol und 7 g Calciumcarbonat 48 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten: Siedep.$_{14}$ 50°: 7 g Camphen, Schmelzp. 47—48° und 3 g Äther, Siedep.$_{14}$ 86—89°. Die Spaltung mit Natriumäthyl (0,3 g Natrium in 5 ccm Cyclohexan, 1,3 g Quecksilberdiäthyl) gab reines Camphenhydrat, Schmelzp. 151—153° (Mischprobe).

trans-β-Dekalyläther[1]).

Eigenschaften der bei der Darstellung des *trans*-Δ_2-Octalins aus dem Toluolsulfonsäure-ester des *trans*-β-Dekalols 53 (Schmelzp. 109 bis 110°) mit Natriumalkoholat und Natriumisopropylat erhaltenen β-Dekalyläther.

β-Dekalyl-äthyläther:

Siedep.$_{15}$ 112°, $d_4^{20°} = 0{,}91905$, $n_D^{20} = 1{,}47007$, $M_D = 55{,}31$ (ber. 55,04),

$$EM_D = +\,0{,}27\,.$$

β-Dekalyl-isopropyläther:

Siedep.$_{15}$ 114°, $d_4^{20°} = 0{,}91105$, $n_D^{20} = 1{,}46682$, $M_D = 59{,}71$ (ber. 59,47),

$$EM_D = +\,0{,}24\,.$$

Die Spaltung mit Natriumäthyl gibt bei beiden Äthern reines *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 75°; also ist vollständige Waldensche Umkehrung eingetreten.

Mit Alkohol und Calciumcarbonat tritt zu etwa 90 Proc. Waldensche Umkehrung ein[2]).

---

[1]) Versuche von Frl. Dipl.-Chem. Hildegard Sowa.

[2]) W. Hückel u. W. Tappe, A. 537, 129—130 (1939).

Über den photochemischen Vorgang bei der Bildung der Photo-pyro-calciferole;

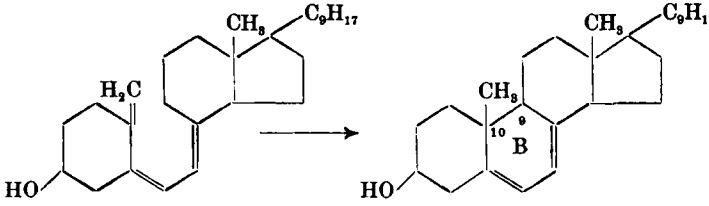
von *A. Windaus*, *K. Dimroth* und *W. Breywisch*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus d. Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 12. Februar 1940.)

Beim Erhitzen des Vitamins D_2 (I) auf 180° wird der bei der Bestrahlung des Ergosterins bzw. Lumisterins geöffnete Ring B wieder geschlossen.



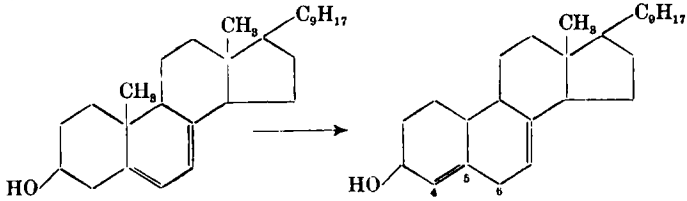
I Vitamin D_2 II Pyro-calciferol und Iso-pyro-calciferol

Hierbei entstehen Pyro-calciferol und Iso-pyro-calciferol (II); Ergosterin, Lumisterin, Pyro-calciferol und Iso-pyro-calciferol sind 4 Stereo-isomere, die sich nur durch die verschiedene Anordnung der Gruppen um die Kohlenstoffatome 9 und 10 unterscheiden[1]). Obschon Pyro-calciferol und Iso-pyro-calciferol in ihrem Bau dem Ergosterin und Lumisterin sehr ähnlich sind, verhalten sie sich bei der Bestrahlung ganz anders als diese. Während die photochemische Umwandlung des Ergosterins (und Lumisterins) ein komplizierter Vorgang ist, bei welchem nacheinander eine Reihe sehr verschieden absorbierender Reaktionsprodukte entstehen, bildet sich aus dem Pyro-calciferol und Iso-pyro-calciferol nur je 1 Photoprodukt, das keine Absorption über 240 mμ zeigt und demnach keine konjugierten Doppelbindungen mehr enthält. Auch antirachitisch ist es unwirksam.

[1]) Windaus u. Dimroth, B. 70, 376 (1937).

Sehr überraschend ist es, daß, wenn man die beiden Photoprodukte erhitzt, sie sich glatt in die entsprechenden Ausgangsstoffe (Pyro-calciferol und Iso-pyro-calciferol) zurückverwandeln.

Dimroth[1]), von dem diese Beobachtungen stammen, hat zunächst vermutet, daß bei der Bestrahlung eine Doppelbindung, z. B. von $C_{5,6}$ nach $C_{4,5}$ gewandert sei und daß dadurch das System konjugierter Doppelbindungen in zwei isolierte Doppelbindungen übergeht. Später ist ihm diese Deutung aber zweifelhaft erschienen, und wir haben darum gemeinschaftlich neue Versuche über den Bau der Photo-pyro-calciferole aufgenommen.



II Pyro-calciferole III a Photo-pyro-calciferole (?)

Die Frage, ob in den Photo-pyro-calciferolen eine Doppelbindung zwischen C_4 und C_5 liegt, läßt sich leicht entscheiden; denn bei einer solchen Lage der Doppelbindungen würden die Photo-pyro-calciferole bei der Dehydrierung ihrer sekundären Alkohol-gruppe in α,β-ungesättigte Ketone übergehen, die durch ihre charakteristische Absorption bzw. diejenige ihrer Semicarbazone leicht als solche zu erkennen sind. Wir haben nun die beiden Photo-pyro-calciferole in krystallisierte Ketone und krystallisierte Semicarbazone verwandelt und festgestellt, daß diese nicht die für α,β-ungesättigte Ketone bzw. Semicarbazone typischen Absorptionsbanden besitzen. Die Photo-pyro-calciferole enthalten also keine Doppelbindungen zwischen C_4 und C_5 und sind also keine α,β-ungesättigten Alkohole. Aus unseren Versuchen ergibt sich weiter, daß die Photo-pyro-calciferole auch keine Doppelbindung zwischen C_5 und C_6 mehr enthalten; denn nach zahlreichen Erfahrungen an Sterinen und

[1]) B. **70**, 1631 (1937).

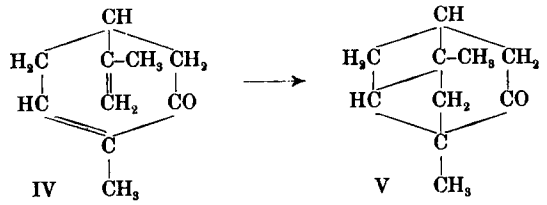
Steroiden würden β,γ-ungesättigte Alkohole solcher Struktur bei der Dehydrierung der sekundären Alkoholgruppe ebenfalls in α,β-ungesättigte Ketone übergehen. In den Photo-pyro-calciferolen befindet sich also die eine Doppelbindung weder in der ursprünglichen C_5, C_6-Lage, noch ist sie in die C_4, C_5-Stellung verschoben worden. Wenn die Photo-pyro-calciferole wirklich 2 Doppelbindungen in dem Ringsystem enthalten, so müssen beide an anderen Stellen als in den Pyro-calciferolen und zudem in zwei verschiedenen Ringen stehen. Unter diesen Umständen würde es aber — zumal nach den Erfahrungen an den Iso-ergosterinen — sehr überraschend sein, wenn so gebaute Verbindungen sich beim Erhitzen glatt in die Ausgangsstoffe zurückverwandeln würden. Solche Überlegungen haben uns zu der Vermutung geführt, daß bei der Bestrahlung der Pyro-calciferole gar keine Verschiebung von Doppelbindungen stattfinde, sondern daß hierbei ein neuer Ringschluß — eine Brückenbindung — erfolgen könnte.

Wir haben darum geprüft, ob die Photo-pyro-calciferole eine Doppelbindung weniger enthalten als die Pyro-calciferole. Die Pyro-calciferole selbst haben wie Ergosterin 3 Doppelbindungen, zwei im Ringsystem, eine in der Seitenkette. Zum Nachweis dieser Doppelbindungen haben sich 2 Methoden bewährt, *einmal* die direkte Titration mit Benzopersäure, wobei z. B. Ergosterin 3 Atome Sauerstoff verbraucht, *ferner* die katalytische Hydrierung mit Platin in neutraler Lösung, wobei Ergosterin nur 2 Mol. Wasserstoff aufnimmt, und die Titration des gebildeten α-Ergostenols mit Benzopersäure, wobei 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird.

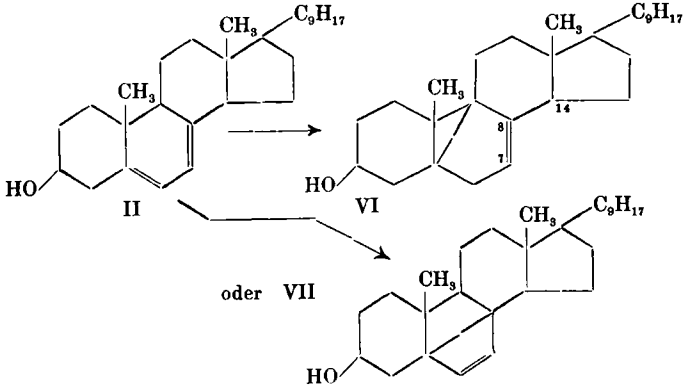
Beide Verfahren haben wir auf die Photo-pyro-calciferole übertragen. Tatsächlich verbrauchen beide zum Unterschied von ihren Muttersubstanzen nur 2 Atome Sauerstoff. Sie enthalten also höchstwahrscheinlich nur 2 Doppelbindungen, eine im Ringsystem und eine in der Seitenkette. Zu demselben Schluß führt die katalytische Hydrierung; hierbei nimmt das Photo-isopyro-calciferol 2 Mol. Wasserstoff auf und das gebildete Tetrahydro-derivat erweist sich gegenüber Benzopersäure als gesättigt.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß die Pyro-calciferole bei der Bestrahlung tatsächlich an Stelle der einen Doppelbindung eine Brückenbindung ausbilden und sich dadurch der weiteren Einwirkung des ultravioletten Lichtes entziehen.

Ein solcher Ringschluß ohne Verdopplung des Molekulargewichtes ist z. B. am Carvon (IV) bewirkt worden, das bei der Lichteinwirkung in Carvon-campher (V) übergehen soll[1]). In Analogie hierzu könnte man annehmen,



daß der Übergang von Pyro-calciferol in Photo-pyro-calciferol durch folgende Strukturbilder wiederzugeben sei[2]):

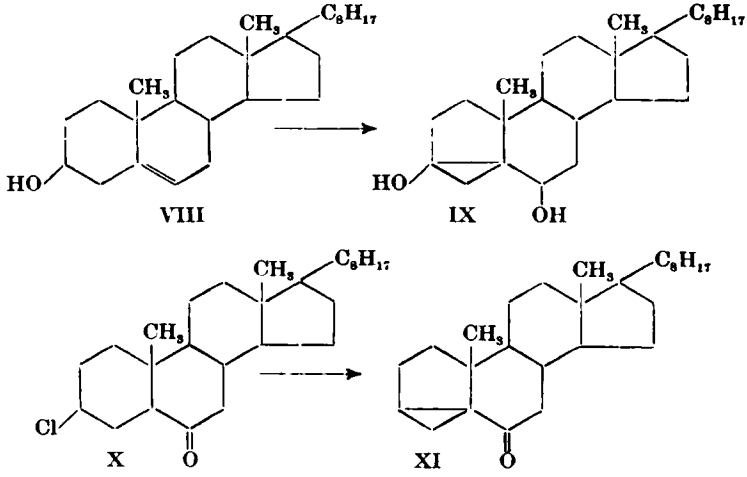


[1]) Auch der Übergang des Vitamin D_2 in die Suprasterine ist mit Ausbildung eines Ringes verknüpft; doch ist die Strukturformel der Suprasterine noch ganz ungeklärt.

[2]) Gegen die erste der beiden für die Photo-pyro-calciferole vorgeschlagenen Formeln kann man den Einwand erheben, daß die Photo-pyro-calciferole beim Schütteln mit wasserstoffhaltigem Platinmohr nicht verändert werden, während sich Δ_7-Cholestenole unter diesen Bedingungen in $\Delta_{8,14}$-Cholestenole umlagern.

Es erscheint durchaus verständlich, daß ein Gebilde von der Formel VI oder VII sich beim Erhitzen in Pyro-calciferol zurückverwandeln würde. Durch Eisessig–Salzsäure wird Photo-pyro-calciferol allerdings nicht angegriffen.

Ähnliche Brückenbindungen wie die hier angenommenen sind bei den Sterinen schon zur Beobachtung gekommen, allerdings nicht bei einer photo-chemischen Reaktion. So ist es z. B. gelungen, vom Cholesterin (VIII) zum i-Cholesterin (IX) zu gelangen, ebenso vom 3-Chlorcholestan-6-on (X) zum Keton (XI) des i-Cholesterins[1]):



Beschreibung der Versuche.

Photo-iso-pyro-calciferon.

Eine Lösung von 0,5 g Photo-iso-pyro-calciferol in 150 ccm Eisessig wurde auf 0° abgekühlt, mit einer Lösung von 0,20 g Chromsäureanhydrid in 50 ccm Eisessig versetzt und 2 Stunden in Eiswasser und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen; die Lösung wurde dann i. V. auf ein kleines Volum eingedampft, der Rückstand mit

[1]) Zusammenstellung der Literatur: Am. Soc. **61**, 3483 (1939).

Wasser versetzt und mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wurde dann in der üblichen Weise in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt. Der neutrale Anteil wurde nach dem Abdampfen des Äthers in Alkohol gelöst und die Lösung zur Entfernung eines flockigen Nebenproduktes durch eine kurze Aluminiumoxyd-säule filtriert. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Eindampfen farblose Blättchen ab, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton–Wasser bei 79—80° schmolzen. Ausbeute 85 Proc.

5,112 mg Subst.: 16,00 mg CO_2, 4,85 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O$ Ber. C 85,28 H 10,66 Gef. C 85,36 H 10,62.

22,4 mg Subst.: 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm.

$$\alpha_D = -1{,}30°; \quad [\alpha]_D^{17} = -116°.$$

Das in der üblichen Weise bereitete *Semicarbazon* erwies sich in den meisten Lösungsmitteln als schwer löslich; es wurde aus Amylalkohol-Methanol umkrystallisiert und schmolz bei etwa 210° (Zers.).

5,067 mg Subst.: 14,380 mg CO_2, 4,480 mg H_2O. — 3,123 mg Subst.: 0,241 ccm N_2 (24°, 758 mm).

$C_{29}H_{45}ON_3$	Ber.	C 77,17	H 10,00	N 9,28
	Gef.	„ 77,39	„ 9,89	„ 8,95.

5,36 mg Subst.: 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm.

$$\alpha_D = -0{,}26°; \quad [\alpha]_D^{17} = -97°.$$

Keton und Semicarbazon sind für ultraviolettes Licht über 226 mμ durchlässig.

Photo-pyro-calciferon.

Das Keton wurde in derselben Weise hergestellt wie das Isomere. Aus Aceton–Wasser krystallisierte es in Nadeln vom Schmelzp. 91°.

4,577 mg Subst.: 14,30 mg CO_2, 4,340 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O$ Ber. C 85,28 H 10,66 Gef. C 85,38 H 10,61.

7,47 mg Subst.: 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm.

$$\alpha_D = +0{,}74°; \quad [\alpha]_D^{18} = +197°.$$

Das *Semicarbazon*, das aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert wurde, bildet feine Nadeln, die sich bei etwa 210° zersetzen.

4,952 mg Subst.: 13,975 mg CO_2, 4,380 mg H_2O. — 2,586 mg Subst.: 0,207 ccm N_2 (24°, 757 mm).

$C_{29}H_{45}ON_3$	Ber.	C 77,17	H 10,00	N 9,28
	Gef.	„ 76,97	„ 9,90	„ 9,16.

5,51 mg Subst.: 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm.

$$\alpha_D = +0{,}57°; \quad [\alpha]_D^{19} = +119°.$$

Auch dieses Keton und Semicarbazon zeigten über 226 mμ keine Absorption.

Titration von Photo-iso-pyro-calciferol-acetat, Photo-pyro-calciferol-isobutyrat und Ergosterylacetat mit Benzopersäure.

Die 3 Stoffe wurden in Mengen von je 0,1 mg in reinem Chloroform gelöst; die auf + 6° abgekühlten Lösungen wurden mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von überschüssiger Benzopersäure (8 Mol.)

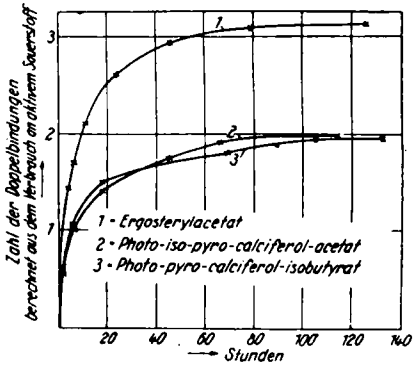


Fig. 1.

versetzt und die Lösungen auf 100 ccm aufgefüllt. In bestimmten Zeitabständen wurden je 5 ccm entnommen und titriert.

Wie aus der Fig. 1 zu sehen ist, nahm Ergosterylacetat 3 Atome Sauerstoff auf, während beim Photo-iso-pyro-calciferol-acetat und beim Photo-pyro-calciferol-isobutyrat die Aufnahme nur 2 Atome Sauerstoff betrug.

Tetrahydro-photo-iso-pyro-calciferol.

Eine Lösung von 0,2 g Photo-iso-pyro-calciferol-acetat in reinem Essigester wurde mit Palladiummohr und Wasserstoff geschüttelt, wobei innerhalb 2 Stunden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden. Das

gebildete Tetra-hydroderivat war ein Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei der Verseifung lieferte es den freien Alkohol, der aus Aceton–Methanol in kleinen Nadeln krystallisierte; augenscheinlich enthielt er Krystall-lösungsmittel, denn er schmolz unscharf schon ab 30° und lieferte bei der Analyse etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte.

Bei der Titration mit Benzopersäure verbrauchte er in 100 Stunden weniger als $^1/_{10}$ Atom Sauerstoff, während α-Ergostenol unter den gleichen Bedingungen 1 Atom Sauerstoff aufnahm (vgl. Fig. 2).

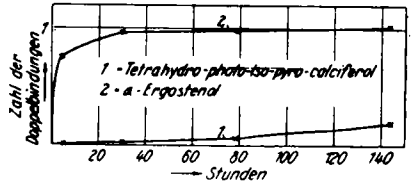


Fig. 2.

0,1 g des Tetra-hydro-alkohols wurden in der üblichen Weise mit Chromsäureanhydrid oxydiert; das gebildete *Keton* lieferte glatt ein Semicarbazon, das aus Chloroform–Methanol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 197° krystallisierte und richtige Analysenzahlen gab.

5,363 mg Subst.: 14,990 mg CO_2, 5,170 mg H_2O.

$C_{29}H_{49}ON_3$ Ber. C 76,42 H 10,85 Gef. C 76,25 H 10,79.

Auch das isomere Tetrahydro-photo-pyro-calciferol wurde in der entsprechenden Weise wie das Isomere bereitet. Auch hier enthielt das krystallisierende Tetrahydro-derivat Krystall-lösungsmittel und schmolz unscharf ab 40°.

Der *I. G. Farbeninductrie A.-G., Werk Elberfeld* und der *Chem. Fabrik E. Merck-Darmstadt* danken wir vielmals für ihre Unterstützung.

Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. XI.

Isomerisierungs-Erscheinungen;

von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingelaufen am 19. Februar 1940.)

Für die Zuverlässigkeit der Polyen-Chromatographie erschien die Angabe von A. E. Gillam und M. S. El Ridi[1]) als bedenklich, daß β-Carotin bei wiederholter Adsorption, unter der Einwirkung der Säule eine neue Farbschicht erscheinen läßt. Wir konnten indessen zeigen[2]), daß dies nichts mit dem Adsorptionsversuch zu tun hat, sondern daß die Tswettsche Kolonne eine schon früher stattgefundene teilweise Isomerisierung nur anzeigt. Die letztere tritt allgemein, spontan und in reversibler Weise ein, wenn eine Carotinoid-Lösung länger aufbewahrt oder kurz erhitzt wird. Besonders schön ist der Effekt unter dem katalytischen Einfluß von Jod. Unsere Befunde wurden jüngst von G. Ph. Carter und A. E. Gillam[3]) am Carotin bestätigt.

In dieses allgemeine Bild fügt sich nun zwanglos eine Beobachtung ein, die vor $2^1/_2$ Jahren am *Capsanthin* $C_{40}H_{58}O_3$ gemacht wurde[4]). Sie bildete den Ausgangspunkt für die unten mitgeteilten Versuche, welche sich auch auf das Gebiet der Farbwachse erstrecken.

Die benzolische Lösung von chromatographisch einheitlichem *Capsanthin* liefert nach Vornahme eines der erwähnten Eingriffe ein vier-schichtiges Chromatogramm: oben sieht man, nahe beieinander, die Farbzonen von Neocapsanthin A,

[1]) Nature (London) **136**, 914 (1935); Biochem. J. **30**, 1735 (1936); **31**, 1605 (1937) (mit S. K. Kon).

[2]) L. Zechmeister u. P. Tuzson, Nature (London) **141**, 249 (1938); Biochem. J. **32**, 1305 (1938); B. **72**, 1340 (1939). L. Zechmeister, L. v. Cholnoky u. A. Polgár, B. **72**, 1678, 2039 (1939), vgl. H. H. Strain, Leaf. Xanthophylls. 1938.

[3]) Biochem. J. **33**, 1325 (1939).

[4]) A. **530**, 291 (1937).

B und C, während unverändertes Capsanthin weit tiefer vorgedrungen ist. Für die Mengenverhältnisse gilt: Capsanthin $>A>B>C$. Das letztere tritt mengenmäßig ganz zurück. Das A-Isomere scheint mit dem Naturstoff am engsten verbunden zu sein und bildet vielleicht eine Zwischenstufe auf dem Weg von Capsanthin zu B und C.

Die Neocapsanthine sind in Lösung labiler als Capsanthin. Während sich das letztere in 1 Tag bei 20° nur im Ausmaß von 2—3 Proc. isomerisiert, gibt die Lösung von B oder C unter ähnlichen Bedingungen die Hälfte des Farbstoffs als Capsanthin zurück. Neocapsanthin A liefert eine Gleichgewichtslösung, für die etwa das Verhältnis Capsanthin: Isomerisat = 2:1 gilt. Allgemein kann man sagen, daß alle 4 Farbstoffe auftreten und schließlich im Chromatogramm nachweisbar sind, von welcher Komponente man auch ausgeht. Eine für alle Fälle gültige Gleichgewichtslage läßt sich wegen der verwickelten Geschwindigkeitsverhältnisse nicht angeben.

Die Neocapsanthine absorbieren kurzwelliger, sie sind leichter löslich und weit schwieriger krystallisierbar als der Naturfarbstoff. Sie sind rechtsdrehend, während am Capsanthin in Benzol mit unserer Apparatur sich keine optische Aktivität feststellen ließ.

Was das Wesen des Isomerisierungsvorganges betrifft, so wurde jüngst betont[1]), daß man in diesem Fragenkomplex nur mit Hilfe physikalischer Methoden vorwärtskommen kann und ferner, daß *cis-trans*-Verschiebungen zur Zeit die beste Grundlage für die Erklärung bieten. In der X. Mitt.[2]) haben wir zwar auch eine Enolisierung ins Auge gefaßt, welche Annahme aber heute für das Capsanthin wohl als überholt erscheint. Die inzwischen durchgeführte Untersuchung der, bei dem (carbonyl-freien) Zeaxanthin obwaltenden Verhältnisse brachte nämlich eine so verblüffende Ähnlichkeit der beiden Isomerisierungs-Chromatogramme zutage, daß für das Verhalten des Capsanthin-moleküls sein Carbonyl unmöglich den Ausschlag geben kann. Damit entfallen die gegen die bisherige Formulierung des offenen Molekülendes

[1]) B. **72**, 1678 (1939). [2]) A. **530**, 291 (1937).

der Formel I[1]) geäußerten Bedenken[2]). Jenes Symbol, das noch weiter gestützt werden soll, erscheint heute als der beste Ausdruck für Capsanthin.

Daß hingegen die Rolle der OH-Gruppen im Verlaufe des Isomerisierungs-vorganges wesentlich ist, wird durch das Verhalten des *Capsanthin-dipalmitates* eindrucksvoll gezeigt. Durch Besetzung der beiden Hydroxyle werden nämlich die Isomerisations- und Adsorptions-tendenzen schlagartig verändert, und zwar nähert sich das Verhalten des Esters stark demjenigen des Physaliens (Zeaxanthin-dipalmitat) und sogar der Polyen-kohlenwasserstoffe. In diesem Falle besitzt das Isomerisat (verglichen mit Capsanthin-dipalmitat) keine stark erhöhte, sondern eine mäßig gesenkte Adsorptionsaffinität; es wird in der Säule knapp unterhalb des letzteren festgehalten.

Von welcher Seite man auch ausgeht, die Lösung strebt einem Gleichgewicht zu, das durch das Verhältnis Dipalmitat : Neopalmitate = 2 : 1 gekennzeichnet ist.

Die Neocapsanthin-dipalmitate I und II sind kurzwelliger absorbierend, ölig und leichter löslich als die Ausgangssubstanz; bis jetzt gelangen Krystallisierversuche nicht. Sie sind in Benzin linksdrehend, während die Drehung des Capsanthinesters merklich größer ist.

Anschließend an die obige Versuchsreihe wurden die Isomerisierungsverhältnisse auch am *Capsorubin* $C_{40}H_{60}O_4$ sowie an seinem synthetischen *Dipalmitat* studiert. Das Ergebnis harmoniert mit den beim Paprika-Hauptfarbstoff gewonnenen Resultaten.

Versuche.

Capsanthin.

Isomerisierung beim Stehen. Eine Lösung von 5 mg chromatographisch einheitlichem Farbstoff in 50 ccm Benzol wurde bei etwa 20° aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit entnahmen wir Proben, die auf einem Gemisch von Calcium carbonicum levissimum und Calcium carbonicum praecipitatum (1 : 3) chromatographiert und mit dem erwähnten Solvens

[1]) A. **523**, 101 (1936). [2]) A. **530**, 291 (1937).

entwickelt wurden. Die Neocapsanthine wurden bei diesen und folgenden Versuchen im obersten Säulenabschnitt knapp untereinander festgehalten, während das unveränderte Capsanthin viel weiter nach unten vordrang und durch einen breiten farblosen Bezirk vom Isomerisat geschieden war. Die Farbschichten ließen sich mit Alkohol eluieren; sie wurden mit Wasser in Benzol übergeführt und im Mikrocolorimeter gemessen:

Dauer des Versuches	Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : Neocapsanthin A : B : C
1 Stunde	99 : 1 : 0 : 0
1 Tag	98 : 2 : 0 : 0
7 Tage	92 : 8 : 0 : 0
13 Tage	62 : 16 : 15 : 7

Zur Beobachtung der Rück-isomerisierung haben wir Benzollösungen von A bzw. B 15 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt:

Ausgangsmaterial	A	B
Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : A : B : C	54 : 46 : 0 : 0 [1]	50 : 38 : 12 : 0 [2]

Wärme-Isomerisierung. Die Lösung von 5 mg Capsanthin in 50 ccm Benzol wurde am Wasserbad, unter Rückfluß gekocht, rasch abgekühlt und wie oben chromatographiert. Anordnung der Farbzonen wie nach dem Stehen[3]). Die vorwiegende Komponente des Isomerisates ist Neocapsanthin A, während B und C stets nur dünne Lagen bildeten. Ein Gleichgewicht trat rasch ein:

Dauer des Erhitzens in Minuten	Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : Gesamtisomerisat
30	78 : 22
50	80 : 20
60	79 : 21
90	79 : 21

[1]) Unmeßbare Mengen von B und C vorhanden.

[2]) Spuren C.

[3]) Bei manchen Wärmeversuchen traten auch belanglose gelbe und bräunliche Zonen auf.

Rückverwandlung des Neocapsanthins A durch Erhitzen:

Dauer des Erhitzens in Minuten	Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : Gesamt-isomerisat
45	65 : 35
50	65 : 35
90	68 : 32

Nach dem Stehenlassen der in der Hitze erhaltenen Neokörper A, B bzw. C bei 20° entstand stets ein vierschichtiges Chromatogramm, wobei B und C mengenmäßig zurücktraten.

Ausgangsmaterial	A	B	C
Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : Neocapsanthine . .	64 : 36	43 : 57	48 : 52

Isomerisierung durch Jod-Katalyse. 5 mg Capsanthin in 50 ccm Benzol. Nach Zusatz von 0,05 mg Jod (in 1 ccm Benzol) wurde bei etwa 20° stehen gelassen und chromatographiert (links Dicke der Zonen in Millimeter):

10 rot: Neocapsanthin A,
6 rot (andere Nuance): Neocapsanthin B,
2 rot: Neocapsanthin C,
20 farblos,
80 matt rosenrot: Capsanthin.

Dauer der Jodeinwirkung in Minuten	Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : Neocapsanthin A : B : C
~ 0	78 : 8 : 11 : 3
15	69 : 15 : 11 : 5
900	66 : 23 : 7 : 4

Die Rückverwandlung der einzelnen Isomeren wurde ebenfalls bei Zimmertemperatur, mit Jod ausgeführt. Im Hinblick auf die sehr geringen Mengen von C haben wir in diesem Falle das Verhältnis Capsanthin : Gesamt-isomerisat ermittelt:

Ausgangsmaterial	A	B	C
Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin : Neocapsanthine . .	43:30:17:10	47:24:17:12	61:[39]

Optische Schwerpunkte. Das im Spektroskop wahrnehmbare Bild ist meist unscharf, zufriedenstellend nur in Hexan. Die folgenden Zahlen erheben im Hinblick auf die Isomerisierungs-tendenz der Lösungen keinen Anspruch auf große Genauigkeit:

	In Schwefelkohlenstoff mμ		In Benzol mμ		In Hexan mμ	
Capsanthin. . . .	(540)	(501)	(518)	(486)	503	472
Neocapsanthin A .	(532)	(495)	(513)	(481)	496	465
Neocapsanthin B .			(513)	(481)		
Neocapsanthin C .			(508)	(479)		

Drehungsvermögen. Die spez. Drehung muß ohne vorheriges Erhitzen bestimmt werden. Die Einzelfarbstoffe wurden aus dem mit Benzol entwickeltem Chromatogramm eluiert, mit Wasser sofort entmischt und die entstandene Oberschicht (nach dem Waschen und 10-Minuten-Trocknen) im Stufenphotometer gemessen[1]). Gleichzeitig wurde in einer anderen Probe das Rotationsvermögen ermittelt. Zum Schlusse überzeugten wir uns durch spektroskopische Messung und besonders durch Ausführung eines Probe-chromatogrammes davon, daß noch keine namhafte Isomerisierung während der Operationen eingetreten ist. In Benzol:

Capsanthin: $[\alpha]_C = (100 \times 0{,}00^0) : (4 \times 0{,}063) = \pm 0^0$ ($\pm$ 5—10°),
Neocapsanthin A: $[\alpha]_C = (100 \times 0{,}12^0) : (4 \times 0{,}034) = + 89^0$,
Neocapsanthin B: $[\alpha]_C = (100 \times 0{,}04^0) : (4 \times 0{,}048) = + 21^0$ ($\pm$ 5°),
Neocapsanthin C: $[\alpha]_C = (100 \times 0{,}03^0) : (4 \times 0{,}029) = + 27^0$ ($\pm$ 10°).

Zwecks *Isolierung* der Neocapsanthine wurden sie aus benzolischen Abdampfrückständen durch Aufnahme in wenig Alkohol und mit vorsichtigen Zusatz von Wasser abgeschieden. Das A-Isomere ist krystallinisch: mikroskopische Warzen mit heraushängenden Nädelchen. Die bis jetzt erhaltenen Abscheidungen sind so fein, daß sie nicht zentrifugierbar sind und das Filter verstopfen.

Capsanthin-dipalmitat.

Das Ausgangsmaterial wurde wie in der V. Mitt.[2]) beschrieben, dargestellt und nach den Angaben der VII. Mitt.[3]) chromatographiert.

[1]) Als Grundlage hierzu diente eine mit Capsanthin aufgenommene Kurve, mit Rücksicht auf noch bestehende Isolierungsschwierigkeiten. Möglicherweise werden also die Drehwerte später noch eine parallele Korrektur erfahren.

[2]) A. **487**, 197 (1931). [3]) A. **509**, 269 (1934).

Der früher angegebene Schmelzp., 92°, konnte auf 95° (korr.) erhöht werden. Beim Stehen isomerisiert sich eine Benzinlösung mit der üblichen Geschwindigkeit.

Wärme-Isomerisierung. Eine Lösung von 10 mg Ester in 50 ccm Benzin (Siedep. 70°) wurde $^1/_4$ Stunde am Rückfluß gekocht, abgekühlt, auf Calciumcarbonat 1 : 3 chromatographiert (Rohrmaße 30 × 6 cm) und mit Benzin entwickelt:

80 tief-rosenrot: Capsanthin-dipalmitat,
20 braunstichig rot: Neocapsanthin-dipalmitat I,
40 bräunlicher rot: Neocapsanthin-dipalmitat II,
1—2 braun: unbekannt (fehlt bei manchen Ansätzen).

Die Bezeichnungen I und II wurden deshalb gewählt, weil man die einzelnen Ester noch nicht den Neocapsanthinen A, B bzw. C zuordnen kann.

Selbst beim ausgiebigen Entwickeln scheiden sich die Farblagen nicht so deutlich voneinander, daß weiße Zwischenbezirke auftreten würden. Die Trennungslinie zwischen Capsanthin-dipalmitat und dem Isomerisat ist recht scharf, während die beiden Neo-adsorbate kontinuierlich ineinander übergehen; sie liegen wohl etwa in gleichen Mengen vor. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wurde zur Bestimmung der weiter unten mitgeteilten optischen Angaben jeweils das obere bzw. das untere Drittel des adsorbierten Isomerisates ausgeschnitten, wogegen wir uns bei der Verfolgung der Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Summe von I und II begnügen mußten:

Ausgangsmaterial	Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin-dipalmitat: Isomerisat, nach Minuten des Erhitzens			
	15	30	60	120
Capsanthin-dipalmitat. .	69 : 31	64 : 36	64 : 36	63 : 37
Neodipalmitate I+II . .	64 : 36	65 : 35	65 : 35	66 : 34

Isomerisierung durch Jod-katalyse. 10 mg Farbstoff in 50 ccm Benzin, 0,05 mg Jod (in 1 ccm Benzin).

Ausgangsmaterial	Colorimetrisches Verhältnis Capsanthin-dipalmitat: Isomerisat, nach Min. der Jod-einwirkung			
	15	30	60	1440
Capsanthin-dipalmitat .	64 : 36	64 : 36	67 : 33	68 : 32
Neodipalmitate I+II .	64 : 36	66 : 34	66 : 34	66 : 34

Die so erhaltenen Neokörper waren mit den Produkten der Wärmeisomerisierung identisch und von ihnen im Misch-chromatogramm untrennbar.

Drehungsvermögen. Der Farbstoff wurde aus den Adsorbaten mit Alkohol eluiert, in Benzin übergeführt und hierauf gleichzeitig polarimetrisch und stufenphotometrisch gemessen. Zur Auswertung der Konzentration diente eine mit Dipalmityl-capsanthin aufgenommene Kurve, was natürlich nur ein annäherndes Verfahren ist. — Für alle 3 Polyene gilt die folgende Beobachtung: Dampft man die linksdrehende Benzinlösung i. V. ab und nimmt den Farbstoff in Benzol auf, so ergibt sich kein meßbarer Drehungswinkel. Durch erneutes Abdampfen und Lösen des Restes in Benzin wird aber die Linksdrehung im ursprünglichen Ausmaße wieder hergestellt. Wahrscheinlich besteht auch in Benzol eine spez. Linksdrehung, der Drehwert wird wohl 5° nicht überschreiten. In Benzin fanden wir:

Capsanthin-dipalmitat: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}08°) : (4 \times 0{,}0674) = -30°$,
Neo-dipalmitat I: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}10°) : (4 \times 0{,}112) = -22°$,
Neo-dipalmitat II: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}09°) : (4 \times 0{,}113) = -20°$.

Optische Schwerpunkte. Das am wenigsten scharf ausgeprägte spektroskopische Bild wird in Benzol beobachtet, das beste in Benzin.

	In Schwefelkohlenstoff mμ		In Benzol mμ		In Hexan mμ	
Capsanthin-dipalmitat . .	541,5	502	(519)	(488)	506	473
Neocapsanthin-dipalmitat I	535	499	(512)	(483)	502	470
Neocapsanthin-dipalmitat II	533	497	(510)	(482)	496	465

Capsorubin.

Die Isomerisierung führt hier zu einem, dem Capsanthin nahestehenden chromatographischen Bild. Zu oberst wird das Neocapsorubin A festgehalten, sodann folgt B und an einer viel tieferen Stelle das unveränderte Capsorubin. Die Ausgangslösung enthielt bei den nachstehenden Versuchen stets 5 mg Capsorubin in 50 ccm Benzol. Bei den katalytischen Versuchen kam auf dieselbe 0,05 mg Jod.

Isomerisierung beim Stehen.

Dauer des Versuches	Colorimetrisches Verhältnis Capsorubin : Neocapsorubine
1 Stunde	93 : 7
1 Tag	92 : 8
12 Tage	88 : 12

Ausgehend von Neocapsorubin A bzw. B war das Verhältnis nach 2 Tagen: 71 : 29 bzw. 35 : 65.

Wärme-Isomerisierung.

Dauer des Erhitzens in Minuten	Colorimetrisches Verhältnis Capsorubin : Neocapsorubine
15	80 : 28
30	80 : 20
60	81 : 19

Ausgehend von Neocapsorubin A war das Verhältnis nach 1 Stunde 50 : 50.

Isomerisierung durch Jod-Katalyse. Das Chromatogramm sah folgendermaßen aus:

15 rot: Neocapsorubin A,
4 violettstichig rot: Neocapsorubin B,
10 farblos,
50 rot, wird durch Waschen mit absolutem wasser- und spritfreiem Benzol tintenstiftartig violett; durch Wasserspuren wird das Rot wiederhergestellt: Capsorubin.

Dauer der Jodeinwirkung	Colorimetrisches Verhältnis Capsorubin : Neocapsorubine
15 Minuten	72 : 28
1 Stunde	75 : 25
15 Stunden	68 : 32

Ausgehend von Neocapsorubin A betrug das Verhältnis nach 15 bzw. 60 Minuten 67 : 33 bzw. 65 : 35.

Optische Schwerpunkte. Im Gegensatz zu Capsanthin liefert Capsorubin ein scharf ausgeprägtes, viel leichter meßbares spektroskopisches Bild. Dasselbe gilt für frische Lösungen seiner Isomeren.

	In Schwefelkohlenstoff mμ			In Benzol mμ			In Benzin mμ		
Capsorubin . . .	541	502	467	524	489	455	502	470	441
Neocapsorubin A .	533	495	460	517	483	451	498	466	(435)
Neocapsorubin B .	535	497	462	518	484	453	500	467	(436)

Drehungsvermögen in Benzol:

Capsorubin: $[\alpha]_C = (100 \times 0{,}00^0) : (2 \times 0{,}0395) = 0^0$,
Neocapsorubin A: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}13^0) : (4 \times 0{,}0243) = -134^0$,
Neocapsorubin B: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}07^0) : (2 \times 0{,}0516) = -69^0$.

Bei anderen Ansätzen fanden wir etwas niedrigere Drehwerte.

Capsorubin-dipalmitat.

Die Isomerisierung beim Stehenlassen oder Erhitzen sowie bei der Jodkatalyse ergibt hier zwei, voneinander nicht scharf trennbare Schichten, die in der Carbonatsäule knapp unterhalb des unveränderten Ausgangsmaterials hängen. Für den folgenden Versuch wurden 5 mg Dipalmitat in 50 ccm Benzin mit 0,05 mg Jod versetzt. Chromatogramm:

50 violettrot: Capsorubin-dipalmitat,
5 bräunlichrot: Neocapsorubin-dipalmitat I,
5 bräunlichrot (anderer Nuance): Neocapsorubin-dipalmitat II.

Dauer der Jodeinwirkung	Colorimetrisches Verhältnis Capsorubin-dipalmitat : Neocapsorubin-dipalmitate
15 Minuten	74 : 26
1 Tag	75 : 24

Optische Schwerpunkte. Das spektroskopische Bild ist stets scharf ausgeprägt.

	In Schwefelkohlenstoff mμ			In Benzol mμ			In Benzin mμ		
Capsorubin-dipalmitat	541,5	502,5	467	524	489	455	507	474	442
Neocapsorubin-dipalmitat I	536	496	463	521	486	452	502	470	439
Neocapsorubin-dipalmitat II	533	495	460	518	484	450	499	467	437

Drehungsvermögen in Benzin:

Capsorubin-dipalmitat: $[\alpha]_C = (100 \times 0{,}00^0) : (4 \times 0{,}0922) = 0^0$.
Neocapsorubin-dipalmitat I: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}22^0) : (4 \times 0{,}0738) = -75^0$,
Neocapsorubin-dipalmitat II: $[\alpha]_C = -(100 \times 0{,}03^0) : (2 \times 0{,}1006) = -15^0$.

Der *Fürstlich Eszterházyschen Stiftung* sei für die gewährte Unterstützung bestens gedankt.

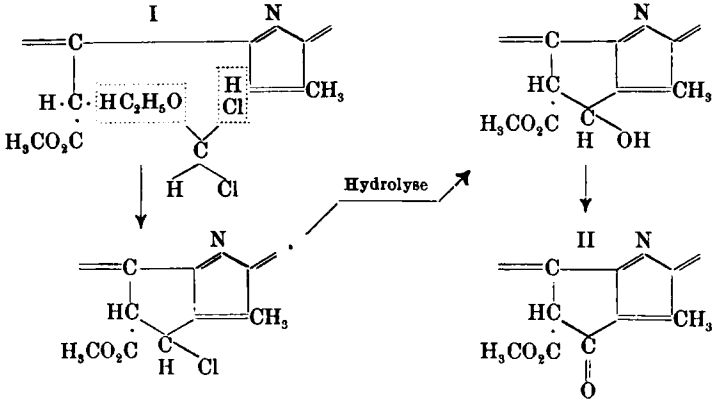
[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Totalsynthese von Phäoporphyrin a_5[1];

von *Hans Fischer*, *Eberhard Stier* und *Walter Kanngiesser*.

(Eingelaufen am 15. Februar 1940.)

H. Fischer und H. Kellermann[2]) gelang die Teilsynthese des Phäoporphyrins a_5. Ausgangsmaterial war das Eisenkomplexsalz des Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylesters, das durch Einwirkung von Dichlor-methyl-äthyl-äther in 9-Oxy-desoxo-phäoporphyrin a_5 übergeführt wurde. Folgende Teilformeln erläutern den Vorgang:



Letzteres ging durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Phäoporphyrin a_5 (II) über. Damit war die Synthese des Phäoporphyrins a_5 auf die des Iso-chloroporphyrins e_4 (I)[3]) zurückgeführt. Iso-chloroporphyrin e_4 ist nun nichts anderes als ein Phylloporphyrin, das an Stelle der γ-Methylgruppe

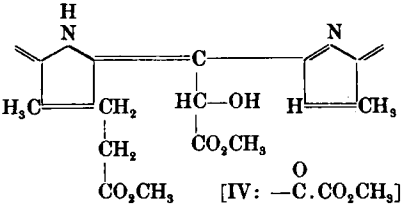
[1]) 96. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 95. Mitteilung A. **543**, 143 (1940).

[2]) A. **524**, 25 (1936).

[3]) a. a. O., S. 27.

den γ-Essigsäurerest trägt und — da Phylloporphyrin bereits synthetisiert ist — war für die Totalsynthese noch notwendig die Überführung von Phylloporphyrin in Isochloroporphyrin e_4. Die Erreichung dieses Ziels wurde mit Hilfe von γ-Formyl-pyrroporphyrin[1]) angegangen. Es gelang die Blausäureanlagerung und die Verseifung zum Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester (III), der auch aus Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure-dimethylester (IV) zugänglich ist, wie nachher geschildert wird.

III



Die Reindarstellung der synthetischen Glycolsäure und ihre Reduktion zum Iso-chloroporphyrin e_4 mußte aus äußeren Gründen von E. Stier unterbrochen werden; die Fortsetzung der Untersuchung übernahm W. Kanngiesser. Es wurde zunächst das in obiger Arbeit bereits gewonnene Cyanhydrin von neuem in bezug auf die Verseifung zur Glycolsäure untersucht. Gearbeitet wurde bei etwas höherer Temperatur, bei 40°, mit gesättigtem, methylalkoholischem Chlorwasserstoff. Hierbei trat Autoxydation ein und Verseifung zur Glyoxylsäure, wie durch Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäureester nachgewiesen werden konnte. Die Autoxydation ist spektroskopisch wahrnehmbar, denn es tritt nach kurzer Zeit schon eine Blauverschiebung des gesamten Spektrums ein bis nahezu zum Glyoxylsäurespektrum. Wäre die Glycolsäure beständig, könnte diese Verschiebung nicht eintreten.

Da die Isolierung der Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure angestrebt wurde, sollte diese Autoxydation nach Möglichkeit unterdrückt werden. Versuche unter Kohlensäure- und Hydrochinon-Zusatz ergaben keine besondere Vermehrung

[1]) H. Fischer u. E. Stier, A. **542**, 224 (1939).

der anfallenden Glycolsäure, während es beim Arbeiten in Schwefeldioxyd-Atmosphäre gelang, die Glycolsäure als Hauptprodukt zu erhalten. So entstand bei Verseifung mit Methanol-Chlorwasserstoff bei 40° während 48 Stunden Einwirkungszeit die Glycolsäure in etwa der doppelten Menge der anfallenden Glyoxylsäure. Das rohe Produkt zeigte dabei schon einen Schmelzpunkt von 265—268°, der sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 278° erhöhte. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester vom Schmelzp. 278° gab keine Depression[1]). Im übrigen ist für die Gewinnung der Glycolsäure das beste Verfahren die katalytische Reduktion des komplexen Zinksalzes der Glyoxylsäure[2]).

Die Reduktion der Glycolsäure zur Essigsäure war das weitere Ziel. Nachdem katalytische Reduktionsversuche in Dioxan schon früher nicht zum Erfolg geführt hatten, wurde die ebenfalls schon versuchte Reduktion mit Jodwasserstoff nochmals aufgenommen. Es trat aber bei der Reduktion mit farblosem Jodwasserstoff, der einige Körnchen Phosphoniumjodid enthielt, sowohl in verdünnter Eisessiglösung, als auch in konz. Form (d = 2,00) entweder keine Veränderung ein oder es wurde, namentlich bei höherer Temperatur, der Glycolsäurerest unter Bildung von Pyrroporphyrin abgesprengt. Auch das später beschriebene Glycolsäureamid verhält sich ähnlich.

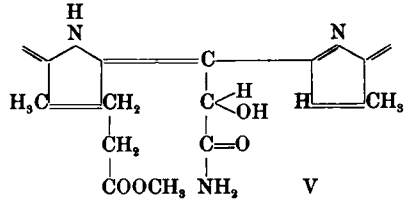
Bei diesen Versuchen läßt sich die nicht umgesetzte Glycolsäure gut von dem zu erwartenden Iso-chloroporphyrin e_4 unterscheiden, wenn man das Reaktionsgemisch 30 Minuten in methylalkoholischer Kalilauge im Stickstoffstrom kocht[2]). Die Glycolsäure geht dabei vollständig in Pyrroporphyrin über, während das Spektrum des Iso-chloroporphyrins bei dieser Behandlung unverändert bleibt.

Eine andere Unterscheidungsmöglichkeit besteht darin, daß man die beiden Porphyrine in 2 n-Salzsäure einige Zeit auf 70° erhitzt. Dabei geht die Glycolsäure in γ-Formyl-

[1]) a. a. O., S. 236.
[2]) a. a. O., S. 237.

pyrroporphyrin über, während das Iso-chloroporphyrin e_4 unverändert bleibt.

Die Versuche zur sauren Verseifung des γ-Formyl-pyrroporphyrin-cyanhydrins hatten bei kurzer Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nun zu einem neuen Körper geführt, der aus Äther in Form feiner, hellroter Nadeln vom Schmelzp. 252° krystallisiert. Wie aus den Analysendaten hervorgeht, war das Säureamid der Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure entstanden (V).



V

Bei der Verseifung unter diesen Bedingungen war keinerlei Bildung von Glyoxylsäure bemerkbar gewesen. Es erschien daher zur Darstellung der Glycolsäure dies ein aussichtsreicher Weg zu sein, falls es gelang, die Verseifung zu Ende zu führen. Jedoch auch dieser Körper läßt sich sehr schwer verseifen.

Er geht so z. B. wie auch die Glycolsäure selbst bei der Behandlung mit 2 n-Salzsäure bei 100° in γ-Formyl-pyrroporphyrin über. Auch gesättigter Methylalkohol-Chlorwasserstoff bot keine Vorteile, denn es entstand hier, selbst beim Arbeiten in Schwefeldioxyd-Atmosphäre, genau wie bei der Verseifung des Cyanhydrins die Glyoxylsäure neben viel Glycolsäure.

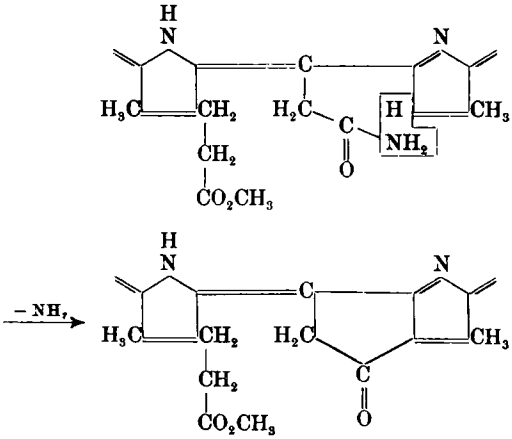
So wurde versucht, die Säureamidgruppe mit Hilfe salpetriger Säure abzubauen. Es konnte jedoch nach der Reaktion mit Amylnitrit kein verändertes Material festgestellt werden, wie der Mischschmelzpunkt zeigte.

Die Reduktionsversuche an der Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure waren vorläufig fehlgeschlagen. Nun bot sich zur Herstellung des Essigsäurerestes in γ-Stellung ein neuer Weg durch die Reduktion des Säureamids der Glycolsäure.

Es gelang bei der Hydrierung mit Platinoxyd in 100-proc. Ameisensäure bei 90° ein Porphyrin zu bekommen, das sich im Gegensatz zum Ausgangsmaterial durch besondere Schwer-

löslichkeit in Äther auszeichnet. Eine Ausbeuteverbesserung (bis 75 Proc.) konnte, wenn auch bei längerer Reaktionsdauer, mit Palladium-Schwarz als Katalysator erzielt werden.

Das Säureamid schmilzt bei 319° und geht dabei unter Abspaltung von Ammoniak in Phylloerythrin über, wie spektroskopisch und durch Mischschmelzpunkt festgestellt wurde. Dies beweist wieder die enorme Bildungstendenz des isocyclischen Rings im Porphinsystem.



Es stand damit fest, daß die Reduktion der Oxygruppe eingetreten war und somit brauchte nur noch die Verseifung des γ-Essigsäureamids durchgeführt werden. Es gelang dies bei der Behandlung mit 15-proc. Salzsäure bei 45° während 48 Stunden. Der Schmelzpunkt beträgt nach Verestern mit Diazomethan schon beim rohen Material 229—230° und ergab im Mischschmelzpunkt mit analytischem Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester vom Schmelzp. 230° keine Depression.

Die Trennung der bei der Verseifung des Pyrroporphyrinmethylester-γ-formylcyanhydrins entstandenen Produkte wurde von E. Stier wieder aufgenommen. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd gelang die Reindarstellung des Glycolsäuredimethylesters. Auch die Oxydation des Pyrroporphyrin-γ-glycolsäuredimethylesters zur Glyoxylsäure

wurde durch Permanganatoxydation leicht erreicht, und endlich gelang auch die katalytische Hydrierung zum Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester. Wie so häufig, liegen auch hier Erfolg und Mißerfolg nahe beieinander. Durch Steigerung der Temperatur bei der Reduktion mit Palladium in Ameisensäure auf 90—95° gelang die Reduktion mit guter Ausbeute. Die Essigsäure wurde sofort nahezu rein erhalten. Von geringen Mengen beigemischter Glycolsäure konnte sie durch chromatographische Reinigung völlig befreit werden. Schmelz- und Mischschmelzpunkt waren übereinstimmend. Auch die Glycolsäure wurde hierbei in reinem Zustand erhalten.

Die Elementaranalyse des synthetischen Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylesters ergab anfangs einen um 0,7 Proc. zu tiefen Kohlenstoffwert in Übereinstimmung mit dem früher[1]) beim analytischen Iso-chloroporphyrin e_4 gefundenen Defizit von 0,5 Proc. Deshalb wurde neu dargestelltes, analytisches Iso-chloroporphyrin e_4 neben synthetischem Material, die beide in der gleichen Weise chromatographiert und umkrystallisiert waren, hintereinander verbrannt. Die Analysendaten stimmten nunmehr gut überein und ergaben innerhalb der Fehlergrenze den theoretischen Wert. Selbstverständlich wurde auch bei der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Essigsäure vollkommene Übereinstimmung festgestellt, auch in der Elementaranalyse (vgl. experimenteller Teil).

Somit liegt die Synthese des Iso-chloroporphyrins e_4 vor, und damit ist die letzte Teilsynthese durchgeführt und Phäoporphyrin a_5 total synthetisiert.

Gleichzeitig sind damit die Oxydations- und Abbauprodukte des Phäoporphyrins a_5, nämlich *10-Oxy-phäoporphyrin* a_5, *Chloroporphyrin* e_7*-lacton*, *Phäoporphyrin* a_7 und sein *Lacton*, sowie *Chloroporphyrin* e_8 synthetisch zugänglich. Durch Formylierung in 6-Stellung wurde vom Hämin des Iso-chloroporphyrins e_4 *9-Oxy-desoxo-phäoporphyrin* a_5 erhalten wie oben ausgeführt und durch katalytische Reduktion des Phäoporphyrins a_5 entsteht *Desoxo-phäoporphyrin* a_5[2]), die beide so ebenfalls synthetisch zugänglich geworden sind.

---

[1]) H. Fischer u. H. Kellermann, A. **519**, 230 (1935).
[2]) A. **542**, 238 (1939).

Über die Übertragung obiger Reaktionen auf Vinyl-isochloroporphyrin e_4, auf Vinyl-γ-formyl-pyrroporphyrin [1]), sowie auf die entsprechenden Oxoverbindungen und Chlorine [1]) wird bald berichtet.

Versuche.

Synthetischer Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester.

200 mg γ-Formylpyrroporphyrin-dimethylester-cyanhydrin werden in 60 ccm frisch dargestelltem Methylalkohol-Chlorwasserstoff gelöst und mit Schwefeldioxyd gesättigt. Dann wird ein Rückflußkühler aufgesetzt, der durch ein mit Paraffinöl gefülltes U-Rohr abgeschlossen ist. Es wird 48 Stunden bei 40° gehalten. Darauf wird in 3 Liter Äther übergeführt und mit 0,5 proc. Salzsäure Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester der Lösung entzogen. Schmelzpunkt 265—268°. 2-mal mit Aceton extrahiert und mit Methanol zur Krystallisation gebracht. Schmelzp. 278°.

Spektroskopisch besteht kein Unterschied gegen Phylloporphyrin außer einer stärkeren ersten Rotbande. Mischschmelzpunkt mit analytischem Material (Schmelzp. 278°) ergab keine Depression.

3,950 mg Subst. (bei 150° i. Hochv. getr.): 10,201 mg CO_2, 2,322 mg H_2O. — 4,665 mg Subst.: 0,413 ccm N_2 (25°, 719 mm). — 3,631 mg Subst.: 2,716 mg AgJ.

$C_{35}H_{40}O_5N_4$ (596,3)	Ber. C 70,43	H 6,76	N 9,39	OCH_3	10,41
	Gef. „ 70,43	„ 6,58	„ 9,59	„	9,88.

Der Restäther zeigt Glyoxylsäure-Spektrum und es läßt sich nach Entnahme einer Zwischenfraktion mit 2-proc. Salzsäure, mit 4,5-proc. Salzsäure ein Porphyrin entziehen, das aus Äther in Prismen vom Schmelzp. 230° krystallisiert. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren und Chromatographieren an Aluminiumoxyd konnte der Schmelzpunkt nicht über 237—240° getrieben werden. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure-dimethylester aus Iso-chloroporphyrin e_4 vom Schmelzp. 248° ergab jedoch keine Depression. Auch ist das Porphyrin mit dem analytischen Material identisch in Extraktionszahl, grüner Salzsäurefarbe, Spektrum, sowie auch in der Krystallform. Aus Aceton-Methanol unregelmäßig rautenförmige Blättchen. Die Schmelzpunktsdifferenz beruht vielleicht auf einer geringen Verunreinigung des Materials mit γ-Formylpyrroporphyrin, das sich infolge der relativ hohen Verseifungstemperatur durch Abspaltung von Blausäure gebildet haben kann.

[1]) A. **543**, 152 (1940).

Unterscheidung von Iso-chloroporhyrin e_4 und Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure.

Man löst die Porphyrine in 2n-Salzsäure und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbad auf 70°. Dabei geht die Glycolsäure in γ-Formylpyrroporphyrin über, das sich spektroskopisch völlig vom Glycolsäure-Spektrum unterscheidet. Iso-chloroporphyrin e_4 bleibt unter diesen Bedingungen unverändert, wie aus der Oxydation einer spektroskopischen Probe mit Jod–Natriumacetat–Eisessig zur Glyoxylsäure hervorgeht. Es tritt also dabei keine Decarboxylierung der γ-Eisessigsäure zu Phylloporphyrin ein.

Unter veränderten Bedingungen läßt sich die Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure auch in Pyrroporphyrin überführen, wenn man sie in Salzsäure auf dem Drahtnetz einige Zeit im Sieden erhält. In gleicher Weise geht auch Pyrroporphyrin-γ-glycolsäureamid beim Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad in 2n-Salzsäure in γ-Formylpyrroporphyrin über.

Pyrroporphyrin-γ-glycolsäureamid-methylester.

200 mg γ-Formylpyrroporphyrin-cyanhydrin werden in 25 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Das Porphyrin geht mit brauner Farbe in Lösung, wobei jedes spezifische Spektrum der Lösung fehlt. Schon nach wenigen Minuten beginnt sich Farbumschlag nach Violett zu zeigen und es tritt das übliche doppelbandige Säurespektrum auf. Man läßt 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt in Eiswasser und bringt mit Ammoniak in 3 Liter Äther. Mit 0,2-proc. Salzsäure wird das Säureamid entzogen und in 3 Liter frischen Äther überführt. Mit Diazomethan nachverestert, gewaschen, getrocknet und eingeengt. Krystallisiert aus Äther in feinen hellroten Nadeln vom Schmelzp. 252°. Aus Aceton–Methanol in dunkelvioletten Blättchen vom Schmelzp. 251°. Mischschmelzpunkt der beiden Modifikationen ergibt keine Depression.

Zur Analyse mit Aceton extrahiert. Spektroskopisch besteht kein Unterschied zum Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester.

3,101 mg Subst. (bei 145° i. Hochv. getr.): 8,016 mg CO_2, 1,750 mg H_2O. — 2,844 mg Subst.: 0,314 ccm N_2 (21°, 710 mm). — 4,173 mg Subst.: 1,940 mg AgJ.

$C_{34}H_{39}O_4N_5$ (581,3)	Ber.	C 70,19	H 6,76	N 12,04	OCH_3 5,34
	Gef.	„ 70,50	„ 6,42	„ 11,98	„ 6,14.

Zinksalz: 70 mg Pyrroporphyrin-γ-glycolsäureamid-methylester werden in 10 ccm Aceton mit einer Lösung von Zinkacetat in Methanol versetzt. Sofortiger Farbumschlag nach Violett. Wegen der Leichtlöslichkeit des Zinksalzes in Methanol werden noch etwa 1—2 ccm destilliertes Wasser tropfenweise in die siedende Lösung gegeben und bis zur Krystallisation eingeengt. Dunkelrote Prismen vom Schmelzpunkt 319°. Zur Analyse aus Aceton-Methanol wie oben umkrystallisiert und einmal mit Äther extrahiert.

3,532 mg Subst. (bei 120° i. Hochv. getr.): 8,257 mg CO_2, 1,784 mg H_2O, 0,450 mg ZnO.

$C_{34}H_{37}O_4N_5Zn$ (644,7)	Ber.	C 63,28	H 5,78	Zn 10,14
	Gef.	„ 63,74	„ 5,65	„ 10,24.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 594,0—589,3; 591,7 II. 581,9—577,2; 579,5 . . . 570,5; III. 561,1—533,5. 547,3

Reihenfolge der Intensitäten: III, II, I.

Verseifungsversuch des Pyrroporphyrin-γ-glycolsäureamids mit Isoamylnitrit.

10 mg Substanz werden in 3 ccm 2n-Salzsäure gelöst. Zur besseren Lösung des Amylnitrits werden 3 ccm Aceton zugefügt und unter Eiskühlung mit 3 Tropfen Amylnitrit versetzt. Es wird unter öfterem Umschütteln 8 Stunden bei 0° stehen gelassen, dann über Nacht geschüttelt. Nach Aufarbeiten über Äther hellrote Nadeln vom Schmelzpunkt 254°. Mischschmelzpunkt mit Pyrroporphyrin-γ-glycolsäureamid vom Schmelzp. 253° ergab 253°, also unverändertes Ausgangsmaterial.

Pyrroporphyrin-γ-essigsäureamid-methylester.

80 mg „Glycolsäureamid" werden in 30 ccm 100-proc. Ameisensäure gelöst und mit 20 mg Palladiumschwarz 24 Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad hydriert. Die Farbe geht langsam von Violett nach Rot über. Es wird vom Katalysator filtriert und 24 Stunden zur Reoxydation stehen gelassen. Dann wird in 5 Liter Äther gegossen und mit verdünntem Ammoniak die Ameisensäure entfernt, darauf wird bis zur

neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Es wird sofort mit Diazomethan nachverestert und dann mit 0,2-proc. Salzsäure das Porphyrin entzogen. Salzsäurezahl = 0,15. Man führt in 5 Liter frischen Äther über, wäscht und trocknet. Der Restäther enthält wenig Pyrroporphyrin. Pyrroporphyrin-γ-essigsäureamid ist sehr schwer in Äther löslich, deshalb wird der Äther möglichst rasch abgedampft, wobei es in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 313° ausfällt. Ausbeute 60 mg; 75 Proc.

Zur Analyse wird mit Aceton extrahiert und mit Methanol versetzt. Schmelzp. 318°. Spektroskopisch ist es mit Phylloporphyrin oder Iso-chloroporphyrin e_4 identisch.

3,616 mg Subst. (bei 145° i. Hochv. getr.): 8,458 mg CO_2, 1,869 mg H_2O. — 4,194 mg Subst.: 0,472 ccm N_2 (20°, 719 mm).

$C_{34}H_{39}O_3N_5$ (565,3)	Ber.	C 72,17	H 6,95	N 12,38
	Gef.	„ 72,40	„ 6,78	„ 12,41.

Phylloerythrin aus Pyrroporphyrin-γ-essigsäureamid.

20 mg Essigsäureamid werden im Paraffinbad bei 320° zum Schmelzen gebracht. Es entweicht Ammoniak, das am Geruch und mit Reagenzpapier erkannt wurde.

Es wird in Pyridin gelöst und in $1^1/_2$ Liter Äther gebracht. Mit 2-proc. Salzsäure wird Pyridin und etwa unverändertes Amid entzogen. Darauf wird mit Diazomethan nachverestert und mit 8-proc. Salzsäure Phylloerythrin entzogen. In $1^1/_2$ Liter frischen Äther übergeführt und eingeengt. Prismen vom Schmelzp. 257°. Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrin vom Schmelzp. 263° ergab 260°. Spektroskopisch vollkommene Übereinstimmung mit Phylloerythrin.

Verseifung des Pyrroporphyrin-γ-essigsäureamids zu Iso-chloroporphyrin e_4.

30 mg Säureamid werden in 50 ccm 15-proc. Salzsäure gelöst und 48 Stunden auf 45° erwärmt. Es wird in Äther aufgenommen, mit Diazomethan verestert und mit 0,15-proc. Salzsäure etwas unverseiftes Säureamid entfernt. Mit 1-proc. Salzsäure wird dann Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester

der Lösung entzogen, bis der Restäther nahezu farblos wird. In frischen Äther übergeführt und eingeengt. Kommt aus Äther in wetzsteinförmigen Krystallen vom Schmelzp. 229 bis 230°. Reines analytisches Iso-chloroporphyrin e_4 schmilzt ebenfalls bei 230° und ergibt im Mischschmelzpunkt keine Depression. Chromatographiert und 2-mal mit Aceton zur Analyse extrahiert Schmelzp. 230—231°.

3,493 mg Subst. (bei 90° i. Hochv. getr.): 9,265 mg CO_2, 2,103 mg H_2O. — 3,471 mg Subst.: 0,310 ccm N_2 (25°, 719 mm). — 3,761 mg Subst.: 2,864 mg AgJ.

$C_{35}H_{40}O_4N_4$ (580,3)

Ber. C 72,36 H 6,95 N 9,65 OCH_3 10,69
Gef. „ 72,34 „ 6,74 „ 9,68 „ 10,06 (vgl. S. 270).

Im gleichen Rohr wurde analytisches Iso-chloroporphyrin e_4 aus Isochlorin e_4, das auf die gleiche Weise gereinigt wurde, verbrannt.

3,847 mg Subst. (bei 90° i. Hochv. getr.): 10,179 mg CO_2, 2,323 mg H_2O.

Gef. C 72,24 H 6,76.

Die bisher beschriebenen Versuche hat W. Kanngiesser durchgeführt, die folgenden E. Stier.

Synthetischer Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester.

200 mg Pyrroporphyrinmethylester-γ-cyanhydrin werden in 80 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure 24 Stunden bei normaler Temperatur stehen gelassen. Dann wird in Äther übergeführt und nach Entnahme einer Vorfraktion mit 0,1-proc. Salzsäure der Glycolsäureester mit 0,5-proc. Salzsäure dem Äther entzogen und in frischen Äther aufgenommen. Nach dem Neutralwaschen wird auf ein kleines Volumen eingeengt, der Äther durch Zugabe von heißem Aceton verdampft und die Acetonlösung des Porphyrins durch Chromatographieren mit Aluminiumoxyd gereinigt (Aceton–Äther 1 : 1). Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Aceton–Methylalkohol erhält man sehr reinen Glycolsäure-dimethylester vom Schmelzp. 281°. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material (Schmelzp. 278°) liegt bei 280°. Form und Farbe der Krystalle sind mit der des analytischen Produktes völlig identisch.

Reduktionsversuch des Glycolsäure-porphyrins mit Jodwasserstoff: 60 mg Glycolsäure-porphyrin werden in 50 ccm Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 1,5 ccm entfärbter Jodwasserstoffsäure wird 30 Minuten bei 55° erwärmt. Nach Aufarbeiten über Äther wurden 20 mg Porphyrin isoliert. Schmelzp. 270°. Gibt mit reinem Material (Schmelzp. 278°) keine Depression. Es ist demnach keine Reduktion eingetreten. Das gleiche Ergebnis wurde bei Gegenwart von Phosphoniumjodid erzielt. Auch 24-stündige Einwirkung von Jodwasserstoff war ohne Erfolg.

Oxydation des Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylesters zu Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure-dimethylester.

60 mg Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylester werden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 120 mg Kaliumpermanganat in 50 ccm Aceton versetzt. Nach 12-stündigem Schütteln wird in $1^1/_2$ Liter Äther gegossen, mit Wasser Braunstein und Aceton und mit verdünnter Salzsäure das Pyridin entfernt. Dann wird mit 1-proc. Salzsäure nichtumgesetztes Ausgangsmaterial weggenommen. 5-proc. Salzsäure entzieht das Glyoxylsäure-porphyrin. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol Schmelzp. 246°. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Material (Schmelzp. 248°) ergibt 246°.

2,206 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 0,188 ccm N_2 (21°, 714 mm).
$C_{35}H_{38}O_5N_4$ (594,3) Ber. N 9,44 Gef. N 9,30.

Synthetischer Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylester.

120 mg Pyrroporphyrin-γ-glyoxylsäure-dimethylester werden in 50 ccm 100-proc. Ameisensäure (Kahlbaum) gelöst und mit 50 mg Palladium 6 Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff bei 90—95° reduziert. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, in $2^1/_2$ Liter Äther gegossen und 24 Stunden zur Reoxydation stehen gelassen. Nach Auswaschen der Ameisensäure mit viel Wasser wird mit Diazomethan verestert, das Reduktionsprodukt mit 0,6-proc. Salzsäure ausgezogen und in 2 Liter frischen Äther gebracht. Isolierung wie üblich. Im Restäther konnte kein Glyoxylsäure-porphyrin mehr nachgewiesen werden. Nur geringe Spuren Pyrroporphyrin waren spektroskopisch festzustellen.

Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Aceton–Methylalkohol Schmelzp. 238°.

Zur Reinigung wird das Reduktionsprodukt in wenig Chloroform gelöst und an Aluminiumoxyd adsorbiert. Dann wird mit Chloroform–Äther (1:3) entwickelt. Das Iso-chloroporphyrin e_4 wird vollständig abgetrennt, während das γ-Glycolsäure-porphyrin als Ring im Aluminiumoxyd zurückbleibt. Die Chloroform–Ätherlösung des Iso-chloroporphyrin e_4-dimethylesters wird eingeengt. Auf Zusatz von heißem Methanol erfolgt Krystallisation. Zur Analyse wird einmal aus Aceton–Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 230°. Der Mischschmelzpunkt mit analytischem Ester (Schmelzpunkt 230°) beträgt 230°. Die Krystallformen beider Ester sind vollkommen identisch. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material anderer Darstellung (Schmelzp. 230°) liegt ebenfalls bei 230°. Ausbeute 23 mg analysenreines Material.

3,140 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 9,006 mg CO_2, 2,035 mg H_2O. — 4,065 mg Subst.: 0,363 ccm N_2 (22°, 717 mm). — 3,740 mg Subst.: 3,521 mg AgJ.

$C_{35}H_{40}O_4N_4$ (580,4)					
Ber.	C 72,36	H 6,95	N 9,65	OCH_3	10,79
Gef.	„ 71,95	„ 6,67	„ 9,75	„	9,51.

Isolierung des Pyrroporphyrin-γ-glycolsäure-dimethylesters: Der als Ring adsorbierte Glycolsäureester wird mit Chloroform–Äther (1:1) herausgewaschen und nach Zugabe von heißem Methanol in reinem Zustande erhalten. Schmelzp. 278°. Der Mischschmelzpunkt mit Glycolsäure-porphyrin (Schmelzp. 278°) liegt bei 278°.

Synthese von Desoxophyllerythrin-Derivaten, eines Iso-mesoporphyrins und eines Iso-rhodins[1]);

von *Hans Fischer* und *Walter Kanngiesser*[2]).

Mit 1 Figur im Text.

(Eingelaufen am 1. März 1940).

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese des Iso-chloroporphyrins e_4 ausgehend von γ-Formyl-pyrroporphyrin, das aus Phylloporphyrin durch Oxydation in Eisessig mit Jod erhalten war. Es lag nahe, die Oxydation mit anderen Mitteln zu versuchen, schon um das teure Jod zu sparen. In der Tat läßt sich mit Kaliumpermanganat in Pyridin die Oxydation auch durchführen, aber die Reaktion führt der Hauptsache nach zu der noch unbekannten Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure, die als Dimethylester prachtvoll krystallisiert und spektroskopisch schon früher beobachtet war. Außerdem fiel bei der chromatographischen Reinigung noch eine geringe Menge von γ-Oxymethyl-pyrroporphyrin an, wenigstens nach der spektroskopischen Untersuchung. Bemerkenswerterweise läßt sich nur das freie Phylloporphyrin oxydieren, während der Monomethylester auch bei tagelanger Einwirkung von Kaliumpermanganat in großem Überschuß vollkommen unverändert bleibt. Offenbar kommt die Oxydation des freien Porphyrins mit durch Oberflächenwirkung zustande, denn nur bei der Oxydation der freien Säure wird das überstehende Pyridin nahezu farblos, während beim Ester die tiefrote Farbe bestehen bleibt.

Noch auf einem zweiten Wege wurde versucht, zu der Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure zu gelangen, und zwar ausgehend vom γ-Cyan-pyrroporphyrin[3]). Das Porphyrin war

[1]) 97. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle. 96. Mitt. A. **543**, 258 (1940).

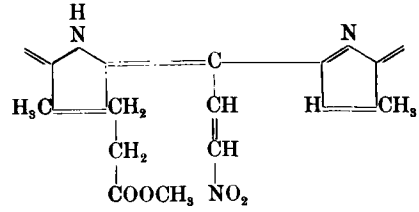
[2]) Dissertation, Technische Hochschule, München 1940.

[3]) H. Fischer u. E. Stier, A. **542**, 224 (1939).

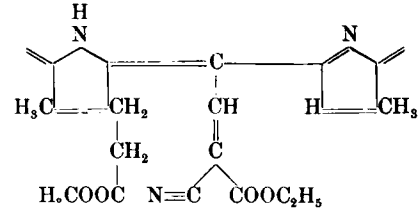
jedoch vollkommen resistent gegen die alkalische Verseifung. Dagegen gelang es, eine Veränderung des Spektrums mit konz. Schwefelsäure zu erzielen. Wie die Analysendaten zeigen, tritt dabei Wasseranlagerung zum Pyrroporphyrin-γ-carbonsäureamid ein. Der Körper zeigt in Pyridin-Äther eine kaum merkliche Verschiebung des Spektrums nach Blau gegenüber der freien Säure, die sich jedoch im Salzsäurespektrum wie auch in der Salzsäurefarbe sehr deutlich bemerkbar macht. Die Salzsäurefarbe der γ-Carbonsäure ist blau, die des γ-Carbonsäureamids violett.

Die Reaktionsfähigkeit des γ-Formylrestes im γ-Formylpyrroporphyrin ließ sich durch weitere Reaktionen erhärten. So läßt es sich mit Nitromethan und Cyanessigsäure-äthylester kondensieren.

I



II



Das γ-(ω-Nitrovinyl)-pyrroporphyrin (I) krystallisiert in roten Prismen und zeigt spektroskopisch starke Blauverschiebung und schärfere Bandenausbildung als das Ausgangsmaterial. Die Analyse stimmte auf Formel I, jedoch unter Anlagerung von einem Molekül Nitromethan. Die entstandene Molekülverbindung ist offenbar in Analogie zu setzen mit der früher[1]) untersuchten Molekülverbindung aus

[1]) H. Fischer u. K. Zeile, A. **483**, 256 bzw. 265 (1930).

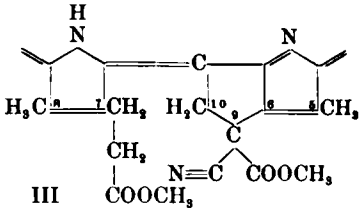
2,4-Dimethyl-3-(β-nitro-vinyl)-5-carbäthoxy-pyrrol. Die katalytische Reduktion zum Amin soll noch durchgeführt werden, dessen Kondensationsfähigkeit nach der 6-Stellung nach vorhergehender Halogenierung geprüft werden soll. Vorläufig wurde der Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure-methyläthylester näher untersucht (II). Spektroskopisch ist auch hier eine Blauverschiebung eingetreten. Charakteristisch ist die stark verwaschene dritte Bande. Das Porphyrin fällt bei der Kondensation in 85-proc. Ausbeute an.

Die Kondensation von γ-Formyl-pyrroporphyrin mit Malonsäure-dimethylester oder -diäthylester führte zwar zu einem nach der spektroskopischen Beobachtung ähnlichen Körper, jedoch spaltete sich beim Aufarbeiten über Äther-Salzsäure der Malonester wieder ab, wie aus dem neuerlich auftretenden γ-Formylspektrum ersichtlich war.

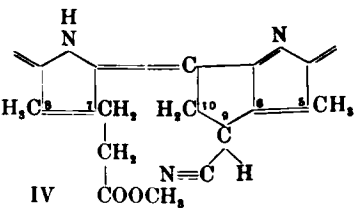
Bei der Ätherfraktionierung der „Cyanacrylsäure" (II) bleibt im Restäther eine geringe Menge eines Porphyrins, das aus Äther in 10-proc. Salzsäure geht, und dessen Spektrum große Ähnlichkeit mit dem des Desoxo-phyllerythrins aufweist. Es wurde vermutet, daß sich der Körper in Sekundärreaktion aus der „Cyanacrylsäure" gebildet hat, zumal er auch beim Schmelzen derselben und beim Kochen in Pyridin auftritt. Allerdings konnten auf diese Weise keine gut krystallisierenden Substanzen erhalten werden. Auffallenderweise tritt beim Kochen in Acetophenon (Siedep. 202°) keine Veränderung ein, während die Bernsteinsäureschmelze bei 200° schon nach 3 Minuten Farbumschlag von Grün nach Rot ergab. Nach dem Aufarbeiten läßt sich aus Äther mit 12-proc. Salzsäure ein Porphyrin entziehen, das aus Äther in schönen Prismen krystallisiert. Schmelzp. 244°.

Spektroskopisch ist eine völlige Veränderung eingetreten: das Spektrum ist jetzt scharf begrenzt und besitzt große Ähnlichkeit mit Desoxo-phyllerythrin. Lediglich die dritte Bande zeigt gegenüber Desoxo-phyllerythrin eine deutliche Rotverschiebung. Die Analysendaten, die mit denen vom Ausgangsmaterial identisch sind, beweisen angesichts der starken, spektroskopischen Veränderung, daß

sich 9-Cyan-9-carbmethoxy-desoxophyllerythrin (III) gebildet hat.



III



IV

Die Reaktion kommt also so zustande, daß Kern III sich an die Doppelbindung der „Acrylsäure" (II) anlagert. So entsteht das gesättigte Ringsystem. Dieselbe leichte Bildung des isocyclischen Ringes im Porphinsystem haben wir schon öfters beobachtet[1]). Interessant ist der Vergleich mit der Reaktionsfähigkeit des Chlorinsystems, bei dem die Durchführung der analogen Reaktionen auf viel größere Schwierigkeiten stößt. Hier ist die Tendenz zur Bildung des isocyclischen Ringsystems unter anderem beeinträchtigt durch die Möglichkeit, mit dem Propionsäurerest in Reaktion zu treten. Besonders instruktiv in dieser Richtung ist die Neopurpurin-Reaktion[2]).

Kocht man die „Cyan-acrylsäure" (II) längere Zeit in Essigsäureanhydrid und läßt in 50-proc. Schwefelsäure stehen, so beobachtet man eine Blauverschiebung der dritten Bande. Es lag nahe, eine Decarbmethoxylierung anzunehmen, so daß ein 9-Cyan-desoxo-phyllerythrin (IV) entstanden sein könnte. Hierauf stimmen auch die Elementaranalysen. Wie zu erwarten, ist gegenüber Desoxo-phyllerythrin nur ein geringfügiger Unterschied in der Lage der dritten Bande vorhanden, sonst Übereinstimmung. Die Untersuchung des Phyllins von IV wird von Interesse sein, insbesonders ob eine Aktivierung des Wasserstoffs in 9- oder 10-Stellung so möglich ist, und ob von hier aus die Synthese eines Iso-chlorophylls sich verwirklichen läßt.

---

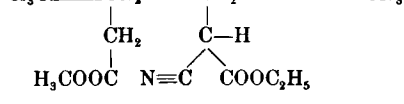
[1]) Vgl. hierzu H. Fischer, K. Müller u. O. Leschhorn, A. **523**, 174ff. (1936); H. Fischer u. O. Laubereau, A. **535**, 19ff. (1938); H. Fischer, E. Stier u. W. Kanngiesser, A. **543**, 258 (1940).

[2]) H. Fischer u. M. Strell, A. **538**, 157 (1939), A. **540**, 232 (1939).

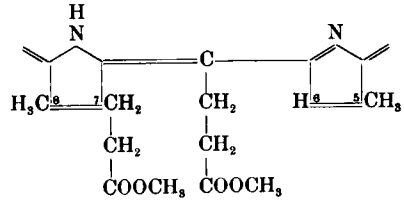
Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure-methyläthylester reagiert mit Diazoessigester. Beim 12-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad bildet sich, wie die Analyse zeigt, das Cyclopropanderivat. Es bildet sich also hier im Gegensatz zu Pyrroporphyrin-6-acrylsäure[1]) kein Pyrazolinring. Das Porphyrin hat scharfes Spektrum und die Extraktionszahl 2.

Hydriert man das Zinkkomplexsalz des Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäureesters mit Platinoxyd in „Exluan", so bildet sich unter Aufhydrierung der Doppelbindung *Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-propionsäure-ester* (V), der durch Behandlung mit 20-proc. Salzsäure in *Pyrroporphyrin-γ-propionsäure* (VI) übergeht, eine dem Mesoporphyrin isomere Porphindipropionsäure mit freier Methinbrücke in 6-Stellung.

V



VI

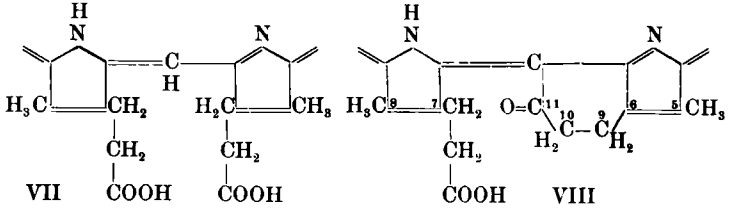


Beide Körper sind spektroskopisch, außer einer geringen Verschiebung des dritten Streifens, mit Phylloporphyrin übereinstimmend. Pyrroporphyrin-γ-propionsäure-dimethylester krystallisiert aus Äther in feinen Nadeln vom Schmelzp. 202°. Vom Mesoporphyrinester unterscheidet er sich scharf durch die stark nach Rot verschobene Absorption.

[1]) H. Fischer u. L. Beer, H. **244**, 31 (1936).

Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-propionsäure (V) liefert ein weiteres Beispiel für die leichte Reaktionsfähigkeit des γ-Substituenten. Sie geht schon beim Erhitzen in Eisessig, ebenso in Buttersäure, allerdings erst nach 12 Stunden bei 100°, unter Dehydrierung in Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure über. Der Mischschmelzpunkt gab keine Depression. Es ist diese Reaktion ein Analogon zur Verdinreaktion: Mesorhodin (VIII) geht ebenfalls beim Erhitzen in Eisessig unter Neubildung einer Doppelbindung zwischen 9 und 10 in Mesoverdin über[1]).

Die Bildung der „synthetischen Rhodine" war von H. Fischer, A. Treibs und H. Helberger[2]) bei der Behandlung von freiem Mesoporphyrin IX (VII) mit Oleum-Schwefelsäure beobachtet worden.



VII VIII

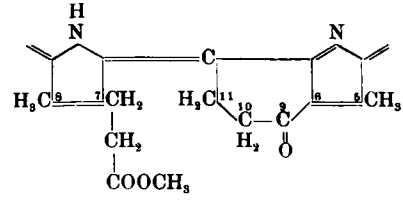
Unter Wasseraustritt und Ringschluß mit der γ-Methinbrücke bildet sich Mesorhodin (VIII).

Es war von Interesse, ob die Propionsäure mit dem Propionsäurerest in γ-Stellung einen ähnlichen Ringschluß mit der freien Methinbrücke in 6 geben würde. Behandelt man Pyrroporphyrin-γ-propionsäure (VI) mit Oleum-Schwefelsäure, so schlägt die violette Lösungsfarbe schon nach kurzer Zeit nach Grün um; beim Verdünnen mit Eis tritt wieder Violettfärbung ein. Der zugrunde liegende Körper konnte als Ester in schön krystallisiertem Zustand isoliert werden. Den Analysendaten nach ist ein Homologes des Phylloerythrins entstanden (IX). Es handelt sich also um *Pyrroporphyrin-6, γ-propanon(9)-dimethylester*, also ein Isomesorhodin.

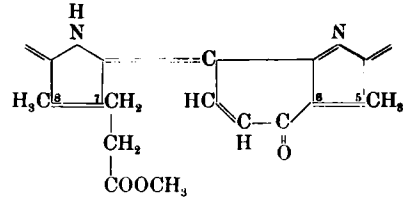
---

[1]) H. Fischer u. C. G. Schröder, A. **537**, 250 (1939).
[2]) A. **466**, 243 (1928).

IX

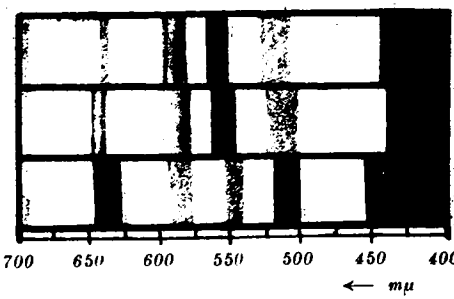


X



Die Ketogruppe konnte spektroskopisch durch Oximierung nachgewiesen werden, wobei sich das Spektrum nach Blau verschiebt.

Die ätherische Lösung des ursprünglichen Farbstoffes zeigt jedoch kein Rhodinspektrum, sondern ein dem Phylloerythrin ähnliches Spektrum, das diesem gegenüber nach Blau verschoben ist. Charakteristisch ist die Aufteilung der ersten Bande im roten Teil des Spektrums.



1. Phylloerythrin.
2. Iso-mesorhodin (IX).
3. Mesorhodin (VIII).

Zum Vergleich geben wir die drei Spektren wieder, aus denen die Analogie des Isorhodins (IX) zum Phylloerythrin deutlich zu erkennen ist, während beim isomeren Mesorhodin (VIII) durch die der γ-Methingruppe benachbarte Ketogruppe bedingte Abweichung ersichtlich ist, insbesondere fällt hier der starke Streifen im Rot auf, während I und II deutlich Rhodotyp zeigen, entsprechend der Stellung der Ketogruppe in β-Stellung.

Auch dieses „Iso-rhodin" erleidet in Eisessig Dehydrierung, wie aus folgendem hervorgeht. Beim Erhitzen in

Eisessig tritt Farbumschlag von Rot nach Grün ein, und es ist vollkommene spektroskopische Veränderung festzustellen. Im sichtbaren Teil des Spektrums sind außer einigen Schatten keine Banden mehr zu sehen, doch zeigt das Spektrum jetzt den charakteristischen Rotstreifen der Verdine bei 700 mμ am äußersten Ende des langwelligen Spektralbereichs. Es wäre demnach Iso-mesoverdin entstanden. Die Oximierung gab starke Blauverschiebung. Mit alkoholischem Kali entsteht eine intensiv gelbe Phase. Nach Ansäuern mit Eisessig tritt in Äther Grünfärbung auf mit Verdinspektrum. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Versuche.

Oxydation von Phylloporphyrin mit Kaliumpermanganat.

500 mg Phylloporphyrin (nicht Ester) werden in 100 ccm Pyridin gelöst und mit 1 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Es wird über Nacht auf der Maschine geschüttelt und 3 Tage stehen gelassen. Dann wird in 3 Liter Äther gegossen und zur Entfernung des $KMnO_4$ einige Male mit 10-proc. Essigsäure durchgeschüttelt. Dann wird mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion gewaschen und sodann fraktioniert.

Mit 0,4-proc. Salzsäure wird eine Vorfraktion ausgezogen, mit 2,5-proc. Salzsäure sodann ein Porphyrin, das blaue Salzsäurefarbe besitzt. Es wird in Äther getrieben, mit Diazomethan verestert und abgedampft. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Entwickelt wird mit Chloroform–Äther 1:5. Die erste Fraktion bildet die Hauptmenge und besteht aus *Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure-dimethylester*. 3-mal mit Aceton extrahiert und mit Methanol gefällt. Schmelzp. 242—244°.

Das Spektrum war identisch mit dem der durch Oxydation von γ-Formyl-pyrroporphyrin bereits spektroskopisch erhaltenen Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure[1]).

[1]) A. **542**, 224 (1939).

3,724 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. getr.): 9,913 mg CO_2, 2,275 mg H_2O. — 3,020 mg Subst.: 0,280 ccm N_2 (24°, 717 mm). — 4,234 mg Subst.: 3,343 mg AgJ.

$C_{34}H_{38}O_4N_4$ (566,3) Ber. C 72,05 H 6,76 N 9,89 OCH_3 10,95
Gef. „ 72,60 „ 6,84 „ 10,05 „ 10,43.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 631,3—624,1 (627,7); II. 599,5 (sehr schwach); III. 586,8...574,3—569,4 (571,9);
IV. 540,0—525,7 (532,8); V. 513,3—485,0 (499,1); End-Abs. 440.
Reihenfolge der Intensitäten: V, IV, III, I, II.

Die zweite Fraktion der chromatographischen Trennung ergab spektroskopisch γ-Formyl-pyrroporphyrin und zeigte im Mischschmelzpunkt mit demselben keine Depression.

Die 0,5-proc. Vorfraktion wird ebenfalls nach Verestern an Aluminiumoxyd chromatographiert: *Reihenfolge der Fraktionen* (spektroskopisch):

1. Phylloporphyrin,
2. Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure,
3. γ-Formyl-pyrroporphyrin,
4. γ-Oxymethyl-pyrroporphyrin.

Die vierte Fraktion läßt sich mit Chloroform schwer entwickeln, doch läßt sie sich mit Alkali auswaschen; die ätherische Lösung zeigt Übereinstimmung mit γ-Oxymethyl-pyrroporphyrin.

Pyrroporphyrin-γ-carbonsäureamid-methylester.

70 mg γ-Cyan-pyrroporphyrin werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden auf 70° erhitzt. Es wird auf Eis gegossen und mit Natriumacetat das Porphyrin ausgeflockt. Filtriert, getrocknet, mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert und nach Neutralisieren in Äther getrieben. Das Säureamid wird mit 0,7-proc. Salzsäure entzogen, wobei der Restäther fast farblos wird. In frischen Äther getrieben und mit Diazomethan nachverestert. Krystallisiert aus Äther in kurzen gedrungenen Prismen. Aus Aceton–Methanol extrahiert. Kurze Prismen vom Schmelzpunkt 287°. Spektroskopisch besteht geringe Blauverschiebung gegenüber Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure. Die Blauverschiebung macht sich im Salzsäurespektrum deutlicher bemerkbar. Beim Schmelzen keine Veränderung.

4,018 mg Subst. (bei 130° i. Hochv. getr.): 0,474 ccm N_2 (24°, 719 mm). — 4,031 mg Subst.: 2,261 mg AgJ.

$C_{33}H_{37}O_3N_5$ (551,3) Ber. N 12,70 OCH_3 5,63
Gef. „ 12,83 „ 5,94.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 628,9—623,0; (625,9) II. 600,4; III. 585,7 ... 574,1—569,3; (571,4)
IV. 537,3—525,8; (531,6) V. 513,5—485,1; (499,3) End-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensitäten: V, III, IV, I, II.

Kondensation von γ-Formyl-pyrroporphyrin-methylester mit Nitromethan.

200 mg Formylkörper werden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 10 ccm Nitromethan und 10 Tropfen Diäthylamin als Katalysator kondensiert. Nach 2 Stunden tritt starke Blauverschiebung des Spektrums ein. Es wird in Äther getrieben und das Pyridin mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Mit 1,3-proc. Salzsäure läßt sich ein Farbstoff entziehen, der aus Äther in roten Prismen vom Schmelzp. 271° krystallisiert. Zur Analyse mit Aceton extrahiert. Die Analysendaten stimmten auf eine Molekülverbindung von γ-(ω-Nitrovinyl)-pyrroporphyrin mit Nitromethan.

3,939, 4,226 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,348, 10,197 mg CO_2, 2,140, 2,180 mg H_2O. — 3,314, 4,473 mg Subst.: 0,392 (23°, 719 mm), 0,532 (27°, 723 mm) ccm N_2. — 3,056 mg Subst.: 1,584 mg AgJ.

$C_{35}H_{40}O_6N_6$ (640,3) Ber. C 65,59 H 6,29 N 13,12 OCH_3 4,85
Gef. „ 65,20, 65,81 „ 6,13, 5,77 „ 12,94, 12,87 „ 6,85.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 633,5—628,1; (630,8) II. 589,5—572,9; (581,3) III. 546,0—531,4; (538,7)
IV. 518,5—491,2; (504,9) End-Abs. 452,5.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, II, I, III.

Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure-dimethylester (II).

200 mg γ-Formyl-pyrroporphyrin werden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 5 ccm Cyanessigester und 10 Tropfen Piperidin kondensiert. Nach 2—3 Stunden ist die Reaktion auf dem siedenden Wasserbad beendet. Es wird in 3 Liter Äther gegossen, mit 6-proc. Salzsäure das Porphyrin entzogen

und in 3 Liter frischen Äther überführt. Mit 15-proc. Salzsäure wird jetzt abermals das Porphyrin herausgenommen und 24 Stunden zum Verseifen stehen gelassen. Darauf wird durch Neutralisieren mit Soda zurück in den Äther getrieben und mit destilliertem Wasser gewaschen. Dann wird mit Diazomethan verestert und eingedampft.

Das Porphyrin krystallisiert in bräunlich schimmernden Prismen vom Schmelzp. 240°. Ausbeute 80—85 Proc.

Zur Analyse wird 2-mal mit Aceton extrahiert und mit siedendem Methanol zur Krystallisation gebracht. Salzsäurezahl = 4,5.

3,820 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 10,060 mg CO_2, 2,085 mg H_2O. — 3,311 mg Subst.: 0,346 ccm N_2 (23°, 719 mm). — 3,625 mg Subst.: 2,638 mg AgJ.

$C_{37}H_{39}O_4N_5$ (617,3)	Ber.	C 71,93	H 6,37	N 11,34	OCH_3	10,05
	Gef.	„ 71,82	„ 6,11	„ 11,40	„	9,64.

Spektroskopisch ist Blauverschiebung erfolgt, unter Beibehaltung des verwaschenen Spektraltyps. Die dritte Bande ist stark verbreitert und schwer zu erkennen. Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{642\text{—}632}_{637}$; II. $\underbrace{591\text{—}575}_{583}$; III. $\underbrace{545\text{—}536}_{540}$; IV. $\underbrace{519\text{—}491}_{505}$;

End-Abs. 436.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, II, I, III.

Der Restäther enthält geringe Mengen eines Porphyrins mit scharf begrenztem Spektrum und Extraktionszahl 12.

9-Cyan-9-carbmethoxy-desoxophyllerythrinmethylester (III).

200 mg Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure-dimethylester werden in 10 g auf 210° erhitzte Bernsteinsäure eingetragen. Nach 3 Minuten wird die Reaktion unterbrochen, erkalten lassen und die Schmelze zerkleinert. Mit kaltem Wasser wird die Bernsteinsäure ausgewaschen und dann mit heißem Wasser nachgespült. Es wird filtriert und das getrocknete Porphyrin in Pyridin aufgenommen. Es wird in 3,5 Liter Äther gegeben, und nachdem das Pyridin mit 2-proc. Salzsäure entfernt wurde, mit 4,5-proc. Salzsäure eine Vorfraktion entzogen. Dann wird mit 12-proc. Salzsäure ein Porphyrin ausgezogen, das, nachdem es in 3 Liter

frischen Äther überführt wurde, beim Einengen in regelmäßigen Prismen vom Schmelzp. 244° krystallisierte.

Da das Porphyrin leicht Krystallösungsmittel aufnimmt, muß bei hoher Temperatur getrocknet werden. Zur Analyse mit Methanol–Aceton extrahiert. Schmelzp. 246°.

4,409 mg Subst. (bei 180° i. Hochv. getr.): 11,612 mg CO_2, 2,482 mg H_2O. — 3,286 mg Subst.: 0,333 ccm N_2 (25°, 718 mm). — 4,709 mg Subst.: 3,619 mg AgJ.

$C_{37}H_{39}O_4N_5$ (617,3)	Ber.	C 71,93	H 6,37	N 11,34	OCH_3	10,05
	Gef.	„ 71,83	„ 6,30	„ 10,98	„	10,15.

Die Analysendaten stimmen mit denen des Ausgangsmaterials überein, so daß also Ringschluß zum 9-Cyan-9-carbmethoxy-desoxo-phyllerythrin stattgefunden haben muß.

Das Spektrum ist scharf begrenzt. Gegen Desoxo-phyllerythrin ist die dritte Hauptbande nach Rot verschoben.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{623{,}0—617{,}5}_{620{,}2}$; II. 593,2; III. 581,5 ... $\underbrace{569{,}8—564{,}3}_{567{,}0}$;

IV. $\underbrace{541{,}9—535{,}7}_{538{,}3}$; V. $\underbrace{516{,}6—496{,}3}_{506{,}4}$; End-Abs. 426.

Reihenfolge der Intensitäten: V, III, IV, I, II.

9-Cyan-desoxo-phyllerythrinmethylester (IV).

Läßt man das 9-Cyan-9-carbmethoxy-desoxo-phyllerythrin 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in 50-proc. Schwefelsäure stehen, so tritt Verschiebung der dritten Bande nach Blau ein, jedoch nicht bis zur dritten Bande des Desoxo-phyllerythrins. Es wird durch Neutralisieren in Äther getrieben und mit 5-proc. Salzsäure das Porphyrin ausgezogen. In frischen Äther getrieben und mit Diazomethan verestert. Krystallisiert aus Äther in kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 270°.

Mit Aceton zur Analyse extrahiert.

3,930 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 0,453 ccm N_2 (23°, 717 mm). — 3,327 mg Subst.: 1,695 mg AgJ.

$C_{35}H_{37}O_2N_5$ (559,3)	Ber.	N 12,52	OCH_3	5,53
	Gef.	„ 12,54	„	6,54.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 623,2—615,6; (619,4) II. 592,8; III. 579,9 ... 568,7—563,5; (566,1)

IV. 539,7—534,0; (536,9) V. 515,3—494,5; (504,9) End-Abs. 434,5.

Reihenfolge der Intensitäten: V, I, III, IV, II.

Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure-methyläthylester und Diazoessigester.

70 mg des Kondensationsproduktes aus γ-Formyl-pyrroporphyrin und Cyanessigsäureäthylester werden in 3 ccm Diazoessigester 12 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird in 2 Liter Äther gegeben, der Diazoessigester mit Salzsäure zerstört, durchgewaschen und mit 2-proc. Salzsäure das Porphyrin ausgezogen. Schmelzp. 205—208°.

Das Spektrum zeigt gegenüber dem Ausgangsmaterial schärfere Struktur. Die erste und zweite Bande stimmt mit Phylloporphyrin überein, während die dritte und vierte Hauptbande gegen Phylloporphyrin nach Rot verschoben ist.

2,364 mg Subst. (bei 95° i. Hochv. getr.): 0,205 ccm N_2 (24°, 719 mm)

$C_{41}H_{45}O_6N_5$ (703,4) Ber. N 9,95 Gef. N 9,43.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 636,3—629,9; (633,1) II. 604,0; III. 590,5 ... 578,2—572,6; (575,4)

IV. 546,4—533,8; (540,1) V. 519,2—489,3; (504,3) End-Abs. 455.

Reihenfolge der Intensitäten: V, I, III, IV, II.

Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-propionsäure-methyläthylester (V)

350 mg Zinkkomplexsalz des Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-acrylsäure-methylesters werden in 50 ccm „Exluan" gelöst 50 mg Platinoxyd zugegeben und in der Schüttelente hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird, 12—16 Stunden. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, in 3,5 Liter Äther gegeben, das Dioxan ausgewaschen und zur Zerstörung des Komplexsalzes mit 20-proc. Salzsäure durchgeschüttelt. Es wird gleich wieder in den Äther zurückgetrieben und mit 2-proc. Salzsäure das hydrierte Produkt ausgezogen. Es bleibt etwas „Acrylsäure" im Äther zurück. Der hydrierte Ester wird in 3 Liter frischen Äther übergeführt, mit

destilliertem Wasser durchgewaschen und mit Diazomethan verestert. Die Ausbeute beträgt über 50 Proz. Außerdem kann das im Äther befindliche Gemisch von „Acrylsäure" und wenig „Propionsäure" isoliert werden und, nach Überführung in das Zinkkomplexsalz, mit einem neuen Ansatz hydriert werden.

Zweimal mit Aceton extrahiert und mit Methanol zur Krystallisation gebracht. Rautenförmige Krystalle vom Schmelzp. 238°.

Das Spektrum unterscheidet sich nur wenig von dem von Phylloporphyrin: Die erste Bande ist gegen Phylloporphyrin und auch gegenüber der Pyrroporphyrin-γ-carbonsäure sowie gegenüber der Pyrroporphyrin-γ-propionsäure verstärkt. Auch ist die vierte Hauptbande gegenüber Phylloporphyrin um etwa 1,5 mμ nach Rot verschoben.

4,160 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 11,041 mg CO_2, 2,550 mg H_2O. — 3,116 mg Subst.: 0,324 ccm N_2 (23°, 719 mm). — 3,251 mg Subst.: 2,378 mg AgJ.

$C_{38}H_{48}O_4N_5$ (633,3)

Ber. C 72,00 H 6,84 N 11,05 OCH_3 9,97 (auf OCH_3 berechnet)
Gef. „ 72,38 „ 6,86 „ 11,34 „ 9,66

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{635{,}5—628{,}1}_{631{,}8}$: II. 605,5 (schwach); III. 590,6 ... $\underbrace{579{,}9—572{,}2}_{576{,}0}$;
IV. $\underbrace{548{,}0—530{,}6}_{539{,}3}$; V. $\underbrace{520{,}1—490{,}5}_{505{,}3}$; End-Abs. 439.

Reihenfolge der Intensitäten: Wie bei Phylloporphyrin.

Pyrroporphyrin-γ-propionsäure-dimethylester (VI).

70 mg Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-propionsäureester werden in 15 ccm 20-proc. Salzsäure 12 Stunden auf dem siedenden Wasserbad verseift und decarboxyliert. Es wird durch Neutralisieren in 2 Liter Äther getrieben, neutral gewaschen und mit 0,33-proc. Salzsäure das Porphyrin ausgezogen. Es wird in frischen Äther übergeführt, gewaschen und mit Diazomethan verestert. Das Porphyrin ist in Äther verhältnismäßig leicht löslich und krystallisiert aus Äther in langen Nadeln vom Schmelzp. 202°.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Äther extrahiert. Schmelzp. 202°.

3,979 mg Subst. (bei 120° i. Hochv. getr.): 10,576 mg CO_2, 2,540 mg H_2O. — 2,330 mg Subst.: 0,206 ccm N_2 (19°, 719 mm). — 4,116 mg Subst.: 3,295 mg AgJ.

$C_{36}H_{42}O_4N_4$ (594,3)	Ber.	C 72,69	H 7,12	N 9,42	OCH_3	10,44
	Gef.	„ 72,49	„ 7,14	„ 9,78	„	10,71.

Spektroskopisch besteht Übereinstimmung mit Phylloporphyrin, nur ist die dritte Hauptbande gegen Phylloporphyrin um 1 mμ nach Rot verschoben. Die Reihenfolge der Intensitäten ist ebenfalls die gleiche.

Dehydrierung von Pyrroporphyrin-γ-(α-cyan)-propionsäureester.

30 mg „Cyan-propionsäure" werden in 10 ccm Eisessig 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Farbumschlag von Violett nach Grünrot. Nach Aufarbeiten über Äther wird „Cyan-acrylsäure" vom Schmelzp. 243° erhalten, die im Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung keine Depression ergab.

Iso-mesorhodin (*Pyrroporphyrin-6, γ-propanon (9)-dimethylester*) (IX).

100 mg freie Pyrroporphyrin-γ-propionsäure werden in 15 ccm Oleum-Schwefelsäure 1:1 gelöst und 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei tritt Grünfärbung ein und spektroskopisch verschwindet das saure Spektrum der „Propionsäure" fast vollständig. Gleichzeitig tritt eine starke Bande im Rot auf.

Es wird in Eiswasser gegossen und mit Natriumacetat das Porphyrin ausgeflockt, abfiltriert, getrocknet und in Pyridin gelöst. Durch Zugabe von Diazomethan–Äther wird verestert und in 3,5 Liter Äther gebracht. Mit 3-proc. Salzsäure läßt sich ein Porphyrin ausziehen, das nach der chromatographischen Trennung von wenig Ausgangsmaterial ein Spektrum zeigt, das gegen Phylloerythrin nach Blau verschoben ist. Die erste Bande im Rot ist aufgespalten (vgl. Figur auf S. 277).

Mit Aceton zur Analyse extrahiert. Regelmäßige Prismen mit violettem Oberflächenglanz. Bis 325° kein Schmelzpunkt. Unter dem

Mikroskop tritt bei 248° Schwarzfärbung der Krystalle ein. Extraktionszahl 3; Salzsäurezahl 2,5.

3,817 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. getr.): 10,465 mg CO_2, 2,134 mg H_2O. — 3,465 mg Subst.: 0,330 ccm N_2 (22°, 707 mm). — 3,616 mg Subst.: 1,764 mg AgJ.

$C_{35}H_{38}O_3N_4$ (562,3) Ber. C 74,70 H 6,81 N 9,96 OCH_3 5,42
Gef. „ 74,77 „ 6,23 „ 10,25 „ 6,45.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{647{,}0-643{,}5}_{645{,}2}$ (Schatten bis zur Bande II); II. $\underbrace{639{,}0-636{,}5}_{637{,}7}$;
III. $\underbrace{600{,}0-577{,}2}_{588{,}6}$; IV. $\underbrace{536{,}0-547{,}5}_{555{,}2}$; V. $\underbrace{526{,}7-506{,}3}_{516{,}5}$; End-Abs. 441.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, V, III, I, II.

Oxim des „Iso-rhodins". Einige mg Iso-rhodin werden in Pyridin gelöst und mit Hydroxylamin-hydrochlorid unter Zusatz einiger Körnchen wasserfreier Soda $^1/_2$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Es wird in Äther gegossen und nach Auswaschen des Pyridins mit 0,5-proc. Salzsäure das Oxim ausgezogen.

Es ist Blauverschiebung des gesamten Spektrums eingetreten.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 638,5; II. 632,3 (beide sehr schwach); III. $\underbrace{593{,}6-574{,}2}_{583{,}9}$;
IV. $\underbrace{554{,}6-536{,}8}_{545{,}7}$; V. $\underbrace{523{,}8-493{,}7}_{508{,}8}$; End-Abs. 460.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, V, III, I, II.

„Iso-verdin". Nach der Extraktion des Iso-rhodins bleibt im Restäther ein grüner Farbstoff zurück, der mit 6-proc. Salzsäure ausgezogen wird. In frischen Äther überführt, kann er jedoch nach Abdampfen des Äthers nicht krystallisiert erhalten werden.

Das Spektrum besitzt den typischen Verdinstreifen bei 700 mμ. Im sichtbaren Teil des Spektrums sind noch verschiedene Schatten zu bemerken, die jedoch infolge ihrer geringen Intensität nicht gemessen werden können.

Verbesserte Darstellung des Iso-verdins. 50 mg Iso-rhodin werden in 80 ccm Eisessig aufgeschlämmt und 3 Stunden auf 50° erhitzt. Es wird erkalten lassen und filtriert.

Mikrokrystalline Prismen, die in allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Beim Extrahieren mit Chloroform wird der Farbstoff zerstört. Bis 325° kein Schmelzpunkt.

Spektrum in Pyridin-Äther:
$\underbrace{700{,}0-690{,}0}_{695{,}0}$.

Oxim des „Iso-verdins". Einige mg Iso-verdin werden unter Erwärmen in Pyridin gelöst und nach Abkühlen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und einigen Tropfen 2 n-Natronlauge versetzt. Es wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und in Äther gebracht. Mit 0,5-proc. Salzsäure kann das Oxim ausgezogen werden. Starke Blauverschiebung der roten Bande.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{701{,}0-672{,}8}_{686{,}9}$ (sehr stark); II. $\underbrace{639{,}4-617{,}4}_{628{,}4}$; III. $588{,}0\ldots\underbrace{571{,}2-560{,}4}_{565{,}8}$;

IV. $\underbrace{543{,}7-525{,}2}_{534{,}4}$; End-Abs. 480.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II, III, IV. Bande II—IV sehr verwaschen und schwach.

Über die Flügelpigmente der Schmetterlinge. V.

Ein Abbau von Desimino-leukopterin;

von *Heinrich Wieland* und *Arnold Tartter*[1]).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 16. März 1940.)

Wir haben Desimino-leukopterin, das zum Leukopterin in derselben Beziehung steht wie Xanthin zu Guanin, der Einwirkung von Chlor in Methylalkohol unterworfen, in gleicher Weise wie dies früher mit dem Leukopterin selbst geschehen ist[2]).

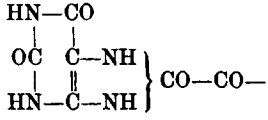
Das erste Einwirkungsprodukt, der Glycoläther, wurde nicht rein erhalten, wohl aber durch Umkrystallisation der zuerst entstandenen Verbindung aus heißem Wasser der schön krystallisierte Halbäther. Der Volläther des Leuko-

[1]) Dissertation, Universität München, 1940.

[2]) A. **507**, 248 (1933).

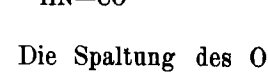
pterins verhält sich ebenso, indem er bei dieser Behandlung auch die Hälfte des Methoxyls gegen OH vertauscht.

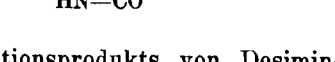
Dieser Halbäther entsteht nur in mäßiger Ausbeute. Das Hauptprodukt der Reaktion ist eine ätherlösliche Verbindung von der Zusammensetzung und Molekulargröße $C_8H_9O_7N_3$. Da sie 2 Methoxylgruppen enthält, läßt sich die Formel auflösen in $C_6H_3O_5N_3(OCH_3)_2$. Einen klaren Einblick in ihre Konstitution gab die Hydrolyse mit heißer 3 n-Salzsäure, bei der je 1 Mol *Alloxan*, *Oxalsäure* und *Ammoniak* entstanden. Der Pyrimidinring, aus dem das Alloxan hervorgegangen sein muß, ist schon durch die Reaktionsweise von Leukopterin mit Chlor eindeutig sichergestellt; also können wir von ihm ausgehen und der Deutung des Reaktionsverlaufs das System



zugrunde legen.

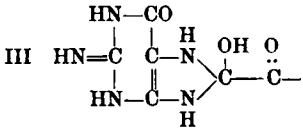
Nun wird, wie wir früher gefunden haben (s. a. O. S. 265) Xanthin unter den gleichen Bedingungen, wie wir sie hier angewandt haben, zu *5-Methoxy-uramil-N-carbonsäure-methylester* (I) oxydiert.





Die Spaltung des Oxydationsprodukts von Desiminoleukopterin in Alloxan, Oxalsäure und Ammoniak (und 2 Mole Methanol) führt zu der Folgerung, daß in ihm die analoge Verbindung II vorliegt. Daraus läßt sich ferner schließen, daß im Leukopterin die Gruppe III vorhanden sein wird, ein Schluß, der schon früher (a. a. O. S. 233) gezogen wurde und der in einer demnächst folgenden, gemeinsam mit R. Purrmann ausgeführten Arbeit eine weitere experimentelle Behandlung erfahren hat.

Der Uramil-oxalester konnte in einer Ausbeute isoliert werden, die mindestens 2 Einheiten der Form III im Desimino-leukopterin entspricht.

III 

Versuche.

Desimino-leukopterin-glycol-halbäther.

140 mg feingepulvertes Desimino-leukopterin werden in 10 ccm wasserfreiem Methanol aufgeschlemmt und unter Eiswasserkühlung durch einen raschen Chlorstrom in Lösung gebracht. Nach 10 Minuten ist dies bis auf eine kleine Trübung geschehen. Von ihr wird abfiltriert; das Filtrat wird mit 100 ccm absolutem Äther gefällt. Dabei scheidet sich ein amorpher weißer Körper aus, der abgetrennt und mit Äther gewaschen wird: 50 mg.

Dieser Rückstand — das Hauptprodukt bleibt in der Ätherlösung — wird in wenig heißem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisieren lange feine, seidenglänzende Nadeln aus, die oft büschelförmig angeordnet sind: 30 mg.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde zur Analyse bei 100° i. Hochv. getrocknet. Der Körper verfärbt sich von 150° an über Gelb nach Rotbraun, zeigt aber bis 260° keine Zersetzung. In Campher war er unlöslich.

4,015, 4,337 mg Subst.: 4,780, 5,137 mg CO_2, 1,396, 1,456 mg H_2O. — 3,486, 3,415, 3,195 mg Subst.: 0,649 (28°, 723 mm), 0,637 (19°, 718 mm), 0,594 (24°, 727 mm) ccm N_2. — 3,758, 4,242 mg Subst.: 3,340, 3,967 mg AgJ.

	$C_{22}H_{26}O_{19}N_{12}.3H_2O$			
Ber.	C 32,34	H 3,95	N 20,59	OCH_3 11,40
Gef.	„ 32,47,	„ 3,88,	„ 20,08, 20,60,	„ 11,74,
	„ 32,30	„ 3,76	„ 20,44	„ 12,36.

5-Methoxy-uramil-7-oxalsäure-methylester (II).

Nimmt man die Einwirkung des Chlors auf Desimino-leukopterin ohne Eiskühlung vor, so tritt die Ausbeute an

Glycol-halbäther zugunsten der Bildung des Oxalesterderivats stark zurück. Dieses wird aber auch unter den oben angewandten Bedingungen in reichlicher Ausbeute erhalten. Man verfährt wie folgt:

100 mg feingepulvertes Desimino-leukopterin werden in 5 ccm wasserfreiem Methanol unter Wasserkühlung mit Chlor oxydiert. Zur Entfernung überschüssigen Chlors wird Stickstoff durchgeleitet, von Ungelöstem abfiltriert und die Lösung im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht. Es hinterbleiben 119 mg.

Die Substanz wird mit Äther erschöpfend extrahiert; beim Einengen des Lösungsmittels konnten 72 mg des reinen Esters erhalten werden. Er krystallisiert einheitlich in feinen prismenförmigen Nadeln, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther bei 195° schmelzen, bei etwas höherer Temperatur sich gelb bis braun verfärben und sich allmählich zersetzen.

3,487, 4,173 mg Subst. (im Vac.-Exs. über H_2SO_4 getr.): 4,748, 5,708 mg CO_2, 1,170, 1,358 mg H_2O. — 3,370, 3,019, 3,042 mg Subst.: 0,490 (26°, 714 mm), 0,442 (26°, 723 mm), 0,441 (24°, 725 mm) ccm N_2. — 3,766 mg Subst.: 6,667 mg AgJ. — 0,299 mg Subst. in 3,274 mg Campher, 11,8° Depression, K = 37,45.

$C_6H_3O_5N_3(OCH_3)_2$ (259,1).

Ber.	C 37,06	H 3,50	N 16,22,	OCH_3 23,95
Gef.	„ 37,14, 37,30	„ 3,75, 3,64	„ 15,60, 15,90, 15,89	„ 23,39.

Molgew.-Bestg. (nach Rast). Ber. 259,1 Gef. 290.

Titration. Der Ester wird schon durch $^n/_{10}$-NaOH verseift. Man findet dann einen Verbrauch von 2 Äquival. Alkali. Abgewogene Mengen blieben mit einem kleinen Überschuß $^n/_{10}$-NaOH einige Zeit stehen; dann wurde in der Hitze zurücktitriert.

14,3, 18,6 mg Subst.: 1,13, 1,46 ccm $^n/_{10}$-NaOH, Äquiv.-Gew 126,5, 127,4.

Ber. Äquiv.-Gew. 259/2 = 129,5.

Hydrolyse des Methoxy-uramil-oxalesters mit Salzsäure.

Oxalsäure. a) 26 mg ($^1/_{10}$ Mmol) Ester wurden in 2 ccm 12-proc. Salzsäure gelöst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt.

Dann wurde mit Natriumacetat die Säure abgestumpft und mit Calciumchloridlösung die Oxalsäure gefällt, abzentrifugiert, ausgewaschen und mit Alkohol–Äther getrocknet.

Erhalten: 13,2 mg; Ber. 12,8 mg CaC_2O_4.

b) 21,6 mg (0,083 Mmol) wie oben. Ca-Oxalat titriert: 1,49 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$, entsprechend 0,075 Mmol Oxalsäure.

Somit sind pro Mol Uramil-oxalester 1,03 und 0,90 Mol Oxalsäure gefunden.

Alloxan. 26 mg ($^1/_{10}$ Mmol) Uramil-oxalester und 22 mg ($^2/_{10}$ Mmol) o-Phenylendiamin wurden wie oben, in 12-proc. HCl gelöst, auf dem Dampfbad erwärmt. Die Lösung färbte sich goldgelb und allmählich schieden sich gelbe Flocken von *Alloxazin* ab, die nach einiger Zeit abzentrifugiert, mit heißem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol–Äther getrocknet wurden.

Ber. 21,4 mg Gef. 14 mg, das sind 70 Proc. d. Th.

Das erhaltene Alloxazin zeigte keinen Unterschied gegenüber aus Alloxantin bzw. Alloxan hergestellten Präparaten[1]). Bis 280° tritt weder Verfärbung noch Zersetzung ein. Das Alloxan wurde überdies in einem anderen Spaltungsansatz auch durch die charakteristische Blaufärbung mit Ferrosulfat in sodaalkalischer Lösung nachgewiesen.

Bestimmung der bei der Oxydation freiwerdenden Kohlensäure.

Um jeden Irrtum auszuschließen, haben wir geprüft, in welchem Umfang bei der Reaktion mit Chlor ein weitergehender Zerfall eintritt, der mit CO_2-Entwicklung verbunden sein mußte.

1. Desimino-leukopterin wurde in wasserfreiem Methanol bei Zimmertemperatur durch Einleiten von Chlor in Lösung gebracht. Das nach der Sättigung übergehende Chlor wurde in einer Vorlage mit Kohlensäure–Methanol ausgefroren, entstandenes Kohlendioxyd in einer doppelten Barytvorlage aufgefangen. Nachdem der Chlorstrom abgestellt war, wurde das restliche CO_2 mit gewaschenem Stickstoff übergetrieben.

[1]) O. Kühling, B. **24**, 2364 (1891).

Aus 127 mg (0,205 Mmol vom Mol-Gew. 618,2) Desimino-leukopterin wurden 37 mg $BaCO_3$ (= 0,19 Mmol) gebildet.

2. Desimino-leukopterin wurde durch Schütteln mit wasserfreiem Methanol, das bei Zimmertemperatur mit Chlor gesättigt war, in Lösung gebracht. Hierzu wurde pro mg Substanz 1 ccm Lösungsmittel gebraucht.

100 mg (0,162 Mmol) Desimino-leukopterin wurden mit 100 ccm Lösungsmittel 10 Minuten geschüttelt bis alles gelöst war, und die freiwerdende Kohlensäure mit Stickstoff in die Barytvorlage getrieben. Gewogen wurden 14 mg (0,07 Mmol) Bariumcarbonat.

Gefundenes CO_2 pro Mol Desimino-leukopterin: 0,92, 0,44 Mol. Demnach können keine tiefergreifenden Reaktionen die hier untersuchten begleiten.

Berichtigungen.

Bd. **507**, S. 272, Anm. 2: lies „log" statt „ln".

Bd. **539**, S. 162, Zeile 6 und 21 von oben muß es heißen: „Formel II" und nicht „Formel III".

(Abgeschlossen am 27. März 1940.)